
Masterarbeit

Herr

Jun Zhang, Dipl.-Ing (FH)

Untersuchungen von laserinduzierten Plasmen in Bohrungen (LIPS)

Mittweida, 2015

MASTERARBEIT

Untersuchungen von laserinduzierten Plasmen in Bohrungen (LIPS)

Autor:

Herr

Jun Zhang, Dipl.-Ing (FH)

Studiengang:

Lasertechnik

Seminargruppe:

LT13w1-M

Erstprüfer:

Prof. Dr. rer. nat. Bernhard Steiger

Zweitprüfer:

Dipl.-Ing. Jan Drechsel

Einreichung:

Mittweida. 30.10.2015

MASTER THESIS

Investigations of laser-induced plasmas in bores (LIPS)

author:

Mr.

Jun Zhang, Dipl.-Ing (FH)

course of studies:

Laser Technology

seminar group:

LT13w1-M

first examiner:

Prof. Dr. rer. nat. Bernhard Steiger

second examiner:

Dipl.-Ing. Jan Drechsel

submission:

Mittweida. 30.10.2015

Bibliografische Angaben:

Jun, Zhang:

Untersuchungen von Laserinduzierten Plasmen in Bohrungen

Mittweida, Hochschule Mittweida (FH), University of Applied Sciences,

Fakultät Mathematik/Naturwissenschaften/Informatik, Masterarbeit, 2015

Referat:

Die Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einem neuen Weg zur Überprüfung der Schweißnaht von Stählen. Mit Hilfe der qualitativen und quantitativen Element-Analyse wird die Grenze der Schweißnaht durch den spektralen Unterschied in Bohrungen ermittelt. Unterschiedliche Lochtiefen und Durchmesser führen zu unterschiedlichen Spektren. Eine Auswertung der Spektren erlaubt somit Rückschlüsse auf die Ergebnisse des Bohrprozesses. Zur Realisierung des Verfahrens wird untersucht, wie sich das aufgenommene Spektrum bei definierten Laserparametern ändert. Aufgrund der hohen Anforderungen des Spektrometers und der Änderung der Eigenschaften des Plasmas in Bohrungen konnte das Ziel schwierig realisiert werden.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|------------|
| Abbildungsverzeichnis..... | iii |
| Tabellenverzeichnis..... | vi |
| Formelverzeichnis | vii |
| 1 Einleitung..... | 1 |
| 1.1 Laserinduzierte Plasmaspektroskopie | 1 |
| 1.2 Vorteile und Nachteile von LIBS..... | 2 |
| 1.3 Motivation..... | 2 |
| 2 Theorie | 5 |
| 2.1 Laser-Material-Wechselwirkung..... | 5 |
| 2.2 Spektroskopie..... | 7 |
| 2.3 Prinzip der LIBS | 8 |
| 2.3.1 Plasmatemperatur..... | 10 |
| 2.3.2 Druckbedingungen | 12 |
| 2.4 Plasmas Emission..... | 14 |
| 2.5 Emissionslinien Verbreiterung..... | 18 |
| 2.6 LIBS in Bohrung | 24 |
| 2.7 Quantitative Elementanalyse mittels LIBS | 26 |
| 3 Grundkomponenten des LIBS Aufbaus..... | 29 |
| 3.1 Laserquelle | 29 |
| 3.2 Gestaltung der Messproben..... | 30 |
| 4 Versuchsdurchführung..... | 31 |
| 4.1 Messung der Strahlprofile | 31 |
| 4.1.1 Messung der Rohstrahl..... | 31 |
| 4.1.2 Messung der Strahlprofile nach der Linse ($f = 100 \text{ mm}$) | 33 |
| 4.1.3 Zusammenfassung..... | 34 |
| 4.2 Messung des Spektrums durch EPP2000 UNV-SR7 | 35 |
| 4.2.1 Bestimmung der angeregten Elemente..... | 36 |
| 4.2.2 Messung des Spektrums mit verschiedene Spiegeln..... | 37 |
| 4.2.3 Messung des Spektrums unter verschiedenen Umgebungsgasen..... | 40 |
| 4.3 Messung des Spektrums durch Spektrometer AvaSpec3648 | 43 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.3.1 | Ergebnis mit unterschiedlichen Materialien | 44 |
| 4.3.2 | Bestimmung von LIBS in L öchern..... | 46 |
| 4.4 | Messung des Spektrums mit dem Spektrometer Aryelle400 in der LTB..... | 48 |
| 4.4.1 | Spektren mit unterschiedlichen Materialien | 49 |
| 4.4.2 | Analysierung der Schweißnaht..... | 51 |
| 4.4.3 | Spektren in Abhängigkeit der Konzentration | 52 |
| 4.4.4 | Spektren in Bohrungen | 56 |
| 4.5 | Messung des Spektrums mit dem Spektrometer Aryelle400 bei der BAM..... | 60 |
| 4.5.1 | Einfluss der Verzögerungszeit auf das Spektrum..... | 60 |
| 4.5.2 | Vergleichung der Spektren in der BAM zur die Spektren in der LTB | 62 |
| 4.5.3 | Spektren in Bohrungen | 65 |
| 5 | Zusammenfassung..... | 67 |
| | Literaturverzeichnis..... | I |
| | Danksagung..... | III |
| | Eidesstattliche Erklärung | III |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----------|---|----|
| Bild.1.1 | schematische Vermessung des Plasmas mit einem Spektrometer [20]..... | 1 |
| Bild.1.2 | Schliffbild einer Laserschweißung (links) [21] Analysierung der Schweißnaht durch LIBS in einer Bohrung (rechts)..... | 2 |
| Bild.2.1 | Kenngößen bei der Wechselwirkung Laserstrahlung-Werkstück | 6 |
| Bild.2.2 | Aufbau eines Czerny-Turner-Spektrometers [3]..... | 7 |
| Bild.2.3 | Reflektion an A) einem Reflexions- und B) einem Echelle-Gitter [3] | 7 |
| Bild.2.4 | Optische Struktur (Aryelle400 links) [26] und Funktionsweise eines Echelle-Spektrometers (rechts) [3]..... | 8 |
| Bild.2.5 | schematische Plasmaerzeugung | 9 |
| Bild.2.6 | Ionisationsgrad nach der Saha-Gleichung in Abhängigkeit von der Temperatur | 11 |
| Bild.2.7 | Ionisationsgrad in Abhängigkeit vom Druck nach der Saha-Gleichung bei $T = 15.000 \text{ K}$ | 12 |
| Bild.2.8 | a) Elektronentemperatur T_e , b) Elektronendichte n_e und c) Ionisationsgrad δ in Abhängigkeit vom Druck der Umgebungsatmosphären [17] | 13 |
| Bild.2.9 | a) Plancksche Strahlungsspektren für verschiedene Temperaturen [13], b) Bremsstrahlung [22], c) Rekombinationsstrahlung, d) Charakteristische Linien-Emission angeregter Atome und Ionen..... | 15 |
| Bild.2.10 | Beschreibung der Auswertgrößen an der Spektrallinie [16], Schematisches Emissionsspektrum eines heißen Plasmas [14]..... | 15 |
| Bild.2.11 | prinzipielle Darstellung des zeitlichen Ablaufs bei gepulstem Laserbetrieb | 16 |
| Bild.2.12 | Zeitliche Spektren des Plasmas mit einer Zeitverzögerung Δt nach der Laserstrahlung mit einer Pulsdauer von 10 ns [6]..... | 16 |
| Bild.2.13 | Linien-Intensität von Fe (I) bei der Wellenlänge 538,34 nm und Intensität der kontinuierlichen Strahlung bei der Wellenlänge 534,6 nm in Abhängigkeit vom Druck [17]..... | 17 |
| Bild.2.14 | Spektrale Intensitätsverteilung einer Doppler-Verbreiterung mit FWHM $\sigma\omega D$ [27]18 | |
| Bild.2.15 | Superposition von Gauß (Doppler-Verbreiterung)- und Lorentz (Stark-Verbreiterung)-Funktion [28] | 20 |
| Bild.2.16 | Voigt-Linienprofil der Emissionslinie von Fe(I) 538,34 nm für verschiedene Verzögerungszeiten t_{delay} und Variable a [17] | 20 |
| Bild.2.17 | Voigt-Linienprofil der Emissionslinie von verschiedenen Partikeldichten n_{Fe} von 10^{17} bis $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, mit konstanter Plasmatemperatur $T = 7300 \text{ K}$ und geometrisch Plasmaausdehnung $s=2 \text{ mm}$ [17]..... | 21 |
| Bild.2.18 | Spektren von Aluminium mit verschiedener Konzentration von Magnesium [17] .. | 22 |

| | | |
|-----------|--|----|
| Bild.2.19 | Simulation des Spektrums mit verschiedenen Linienbreiten, die Lage und relativ Intensität den idealen Emissionslinien werden aus der NIST-Datenbank übernommen | 22 |
| Bild.2.20 | Simulation des Spektrums mit verschiedenen Auflösungsvermögen des Spektrometers mit einer Linienbreite von 0,05 nm und verschiedenen Anfangspunkten..... | 24 |
| Bild.2.21 | Schema der Detektion des laserinduzierten Plasmas innerhalb der Löcher [19] | 25 |
| Bild.2.22 | typische Struktur des Plasmas innerhalb der Löcher (oben), detektierte Grafik (unten) [19] | 25 |
| Bild.2.23 | Schematische LIPS in Bohrungen | 26 |
| Bild.3.1 | Aufbau der Messung des LIBS | 29 |
| Bild.3.2 | Aufbau der Löcher mit verschiedene Durchmesser und Bohrlochtiefe (links), Querschnitt des Aufbaus (rechts)..... | 30 |
| Bild.4.1 | Messung des Rohstrahls ohne Linse..... | 31 |
| Bild.4.2 | Intensität des Strahls auf CCD-Kamera..... | 32 |
| Bild.4.3 | Profil des Rohstrahls, Intensitäts-Verteilung in 3D und Querschnitt in x-Richtung ... | 32 |
| Bild.4.4 | Vermessung des Strahlprofils nach Linse ($f_1 = 100 \text{ mm}$)..... | 33 |
| Bild.4.5 | Kaustik des Strahls, Intensität in 3D und Querschnitt in x-Richtung | 33 |
| Bild.4.6 | Spektrometer EPP2000 UVN-SR7 und typische Parameter [24] | 35 |
| Bild.4.7 | Schematische Detektion des Spektrometers | 35 |
| Bild.4.8 | Bestimmung der angeregten Elemente mit Hilfe der NIST-Datenbank | 36 |
| Bild.4.9 | Spektren mit EPP2000 für verschiedene Metalle an Luft: AA5754, ST12, Kupfer, TiAl6V4 und mit Zink beschichtete Stahl | 37 |
| Bild.4.10 | Laserstrahl und Plasmastrahl mit kleinem dielektrischem Spiegel (links), Halter des kleinen dielektrischen Spiegels (rechts) | 38 |
| Bild.4.11 | Spektren von ST12 mit 3 verschiedenen Spiegeln durch Spektrometer EPP2000 | 39 |
| Bild.4.12 | Vergleich der Spektren von Sonnenlicht mit Spiegel 1 und 2 | 39 |
| Bild.4.13 | Verbesserung des optischen Systems | 40 |
| Bild.4.14 | Spektren von Stahl 1.4013 durch Spektrometer EPP2000 bei verschiedenen Umgebungsgasen..... | 41 |
| Bild.4.15 | Spektren von AA5754 durch Spektrometer EPP2000 mit verschiedenen Umgebungsgasen..... | 42 |
| Bild.4.16 | Spektrometer AvaSpec3648 Fiber Optic Spectrometer und typische Parameter[25] | 43 |
| Bild.4.17 | Spektrum durch AvaSpec3648 mit verschiedenen Metallen in Luft: Stahl 1.4571, AlMg, ST12 und mit Zink beschichtete Stahl | 44 |
| Bild.4.18 | Spektrum durch AvaSpec3648 mit verschiedene Nichtmetalle in Luft: Beton, Kunststoff, Holz und Kartonpapier..... | 45 |

| | | |
|-----------|--|----|
| Bild.4.19 | Spektren von Zink beschichteten Stahl in Löcher mit verschiedener Durchmesser.. | 46 |
| Bild.4.20 | Absolute Intensität von der Peaks und Grundsignal mit dem Lochdurchmesser von 0,8 mm | 47 |
| Bild.4.21 | Spektrometer Aryelle400 in der LTB [26]..... | 48 |
| Bild.4.22 | Aufbau der Messung des LIBS in der LTB | 48 |
| Bild.4.23 | Synchronisation von der Detektion durch einem „externen Trigger“[26]..... | 49 |
| Bild.4.24 | Spektren von Kupfer (a), AA5182 (b), Stahl 1.4016 (c) und ST12 (d) mit einer Zeitverzögerung von 1 μ s und einer Integrationszeit von 1 μ s..... | 50 |
| Bild.4.25 | Analysierung der Schweißnaht durch LIBS auf die Oberfläche (links), Spektren von Substrat A (blau), Substrat B (schwarz) und Schweißnaht S (rot)..... | 51 |
| Bild.4.26 | Intensität der Emissionslinien von Substrat A, B und Schweißnaht..... | 52 |
| Bild.4.27 | Spektren von Proben AlMg, die unterschiedliche Zusammensetzung haben | 52 |
| Bild.4.28 | Spektren von Stählen, die unterschiedliche Zusammensetzung haben..... | 54 |
| Bild.4.29 | Vergleich der Spektren auf die Oberfläche und in den Löchern mit einem Durchmesser von 0,8 mm und der Lochtiefe von 0,5 bis 2,0 mm | 56 |
| Bild.4.30 | Spektren in Löcher mit Durchmesser D = 0,8 mm | 57 |
| Bild.4.31 | Spektren in Löcher mit Durchmesser D = 0,6 mm | 58 |
| Bild.4.32 | schematisches Plasma mit verschiedener Lochtiefe | 58 |
| Bild.4.33 | Spektrometer Aryelle400 in der BAM [26] | 60 |
| Bild.4.34 | Spektrum einer kontinuierlichen Lichtquelle (links: ohne Kalibrierung, rechts: nach Kalibrierung) [29] | 60 |
| Bild.4.35 | Spektren von Kupfer mit einer Integrationszeit von 1 μ s für variable Verzögerungszeiten nach der Detektion des Laserpulses | 61 |
| Bild.4.36 | Spektren von Kupfer (a), AA5182 (b), Stahl 1.4016 (c) und ST12(d) durch das Spektrometer bei der BAM ermittelt mit einer Integrationszeit von 1 μ s und Verzögerungszeit von 800 ns..... | 62 |
| Bild.4.37 | Vergleich der Spektren von Stahl 1.4016, die mit dem Spektrometer Aryelle400 der BAM (rot) und dem der LTB (blau) erzeugt wurden..... | 63 |
| Bild.4.38 | Vergleich von jeweils 2 Spektren von Kupfer (oben) und Zink (unten), die mit dem Spektrometer Aryelle400 bei der BAM bzw. beim LTB erzeugt wurden (links unkalibriert, rechts: nach der Kalibrierung)..... | 64 |
| Bild.4.39 | Spektren von Kupfer, detektiert in Löchern mit verschiedenen Lochdurchmesser in Abhängigkeit der Lochtiefe mit einer Integrationszeit von 1 μ s und einer Verzögerungszeit der Detektion von 800 ns..... | 65 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|---|----|
| Tabelle.2.1 Ionisierungsenergie der Atome [23] | 11 |
| Tabelle.2.2 Ideale Emissionslinien aus „NIST-Datenbank“ | 23 |
| Tabelle.2.3 Lage der simulierten Maximal mit verschiedenen Linienbreiten | 23 |
| Tabelle.4.1 Verfügbare Kameraoptiken mit resultierenden Abbildungsmaßstab | 31 |
| Tabelle.4.2 Messdaten des Strahlprofils | 33 |
| Tabelle.4.3 Zusammensetzung der Stähle 1.4016, 1.4404 und 1.0503 | 36 |
| Tabelle.4.4 Spektrallinie aus „NIST Atomic Spectra Database“ | 44 |
| Tabelle.4.5 Elemente Bestimmung der AA5182 nach NIST-Datenbank | 50 |
| Tabelle.4.6 Zusammensetzung von AlMg | 53 |
| Tabelle.4.7 Alle Möglichkeiten von AlMg in der Schweißverbindung | 53 |
| Tabelle.4.8 Zusammensetzung von Stählen | 55 |
| Tabelle.4.9 Alle Möglichkeiten von Stählen der Schweißverbindung | 55 |

Formelverzeichnis

| <i>Formelzeichen</i> | <i>Bedeutung</i> | <i>SI-Einheit</i> |
|----------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| \tilde{n} | Komplexen Brechungsindex | - |
| n | Brechungsindex | - |
| k | Extinktionskoeffizient | - |
| κ | Absorptionsindex | - |
| R_{Opt} | Reflexionsgrad | - |
| α | Absorptionskoeffizient | - |
| A_{Opt} | Absorptionsgrad | - |
| T_{Opt} | Transmissionsgrad | - |
| δ_{opt} | Optische Eindringtiefe | m |
| δ_w | W ärmeeindringtiefe | m |
| a_t | Temperaturleitfähigkeit | $\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ |
| U | Spezifische Verdampfungswärme | $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ |
| ρ | Dichte | $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ |
| F | Fläche | m^2 |
| A | Atomteilchen | - |
| h | Planck-Konstante | $\text{J} \cdot \text{s}$ |
| m | Anzahl der Photonen | - |
| ν_L | Frequenz | $\frac{1}{\text{s}}$ |
| ω_p | Plasmafrequenz | $\frac{1}{\text{s}}$ |
| n_e | Elektronendichte | $\frac{1}{\text{m}^3}$ |
| m_e | Elektronenmasse | kg |
| ε_0 | Elektrische Feldkonstante | $\frac{\text{As}}{\text{Vm}}$ |
| λ | Wellenlänge | m |
| I | Intensität | $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ |

| | | |
|-------------------------|---|--------------------------------|
| I_{th} | Schwellenintensität | $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ |
| k_B | Boltzmann-Konstante | $\frac{\text{eV}}{\text{K}}$ |
| δ | Ionisationsgrad | - |
| T | Temperatur | K |
| ΔE_i | Energiedifferenz zwischen den betrachteten Energieniveaus | J |
| $E_{angeregt}$ | Angeregte Energieniveaus | J |
| E_{nieder} | Niederenergetische Niveaus | J |
| ΔE | Energiedifferenz | J |
| p | Druck | bar |
| v | Atomgeschwindigkeit durch thermische Bewegung | $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ |
| c | Lichtgeschwindigkeit | $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ |
| ω | Emissionsfrequenz | $\frac{1}{\text{s}}$ |
| ω_0 | Frequenz des ruhenden Atoms | $\frac{1}{\text{s}}$ |
| m_A | Atommasse | kg |
| V_w | Wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Atome | $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ |
| $\Delta\omega_D$ | Frequenzverschiebung mit Dopplereffekt | $\frac{1}{\text{s}}$ |
| $\Delta\lambda_D$ | Linienbreite mit Dopplereffekt | m |
| $\Delta\lambda_{stark}$ | Linienbreite mit Starkeffekt | m |
| $\Delta\lambda_N$ | Natürliche Linienbreite | m |
| $\Gamma_v(\lambda)$ | Voigt-Profil | - |
| s | Plasmagröße | m |
| λ_{ji} | Emittierte Wellenlänge von Energieniveaus j zu i | m |
| t | Zeit | s |
| u | Parameter des Voigt-Profils | - |
| a | Parameter des Voigt-Profils | - |
| t_{delay} | Zeitverzögerung der Detektion nach dem Laserpuls | s |
| n_e | Elektronendichte | $\frac{1}{\text{m}^3}$ |

| | | |
|----------------------|-----------------------------------|-----------------|
| n_{Fe} | Partikeldichte von Eisen | $\frac{1}{m^3}$ |
| χ | Adiabatische Koeffizient | - |
| V | Volumen | m^3 |
| R | Universelle Gaskonstante | - |
| n_x | Stoffmenge der Elemente x | mol |
| N_j | Parameter der Detektion | - |
| P_{laser} | Parameter der Laserstrahlung | - |
| $t_{messung}$ | Parameter der Integrationsfenster | - |
| $\Delta t_{messung}$ | Parameter der Zeitverzögerung | - |
| F_{Optik} | Parameter der optischen Elementen | - |
| n_k | Konzentration der Element | - |
| f_1 | Optik Brennweite von Linse 1 | m |
| d | Linsenapertur | m |
| s_b | Bildweite | m |
| s_g | Gegenstandweite | m |
| β | Abbildungsmaßstab | - |
| f | Wiederholungsfrequenz | $\frac{1}{s}$ |
| τ_H | Pulsdauer | s |
| P_m | Mittlere Leistung | W |
| E_{puls} | Pulsenergie | J |
| P_{max} | Pulsspitzenleistung | W |
| I_{max} | Pulsspitzenintensität | $\frac{W}{m^2}$ |
| r | Strahlradius | m |
| r_0 | Strahltaillen-Radius | m |
| θ | Fernfelddivergenz (Halbwinkel) | rad |
| SPP | Strahlparameterprodukt | rad · m |
| M^2 | Beugungsmaßzahl | - |
| Z_R | Rayleigh-Länge | m |

1 Einleitung

1.1 Laserinduzierte Plasmaspektroskopie

Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIPS) ist eine Anwendung der atomaren Emissionsspektroskopie (AES, heute oft als optische Emissionsspektroskopie OES bezeichnet) [1]. LIPS wird auch auf Englisch „Laser induced breakdown spectroscopy“ mit der Abkürzung LIBS bezeichnet.

Das erste laserinduzierte Plasma konnte kurz nach der Erfindung des Lasers im Jahr 1960 nachgewiesen werden. Im Jahr 1962 beschrieben Brech et al. [2] ein Plasma durch Fokussierung von Laserstrahlung auf eine Oberfläche. Aufgrund der hohen Anforderung an die Laseranlage und das Messsystem entwickelte LIBS erst in den 1990er Jahren durch die Verfügbarkeit kompakter, gepulster Laserquellen, insbesondere gütegeschalteter ns-Laser und schneller Kameras, weiter [1].

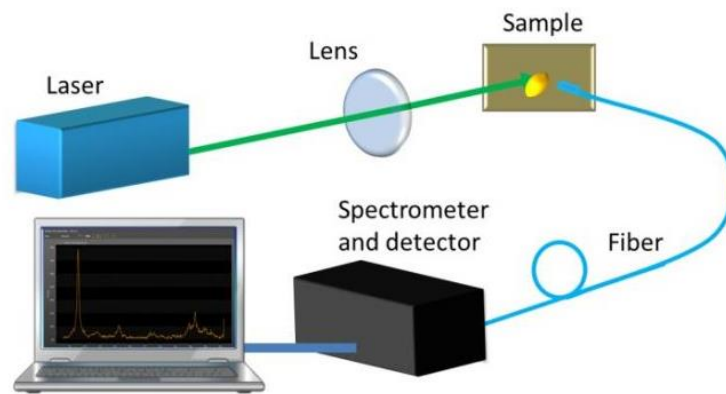


Bild.1.1 schematische Vermessung des Plasmas mit einem Spektrometer [20]

Die Laserstrahlung, z. B. eines Nd-YAG-Lasers mit einer Pulsdauer von typischerweise 7-13 ns wird durch eine Linse auf eine Probe fokussiert. Die Probe wird mit hoher intensiver Laserstrahlung nach der Verdampfung atomisiert, ionisiert, angeregt und bildet sich ein Plasma oberhalb der Oberfläche. Die angeregten Atome und Ionen werden durch die Relaxationen in den Grundzustand zurückgekehrt und emittieren charakteristische optische Strahlung. Die von diesem Plasma emittierte optische Strahlung wird durch eine Faser geführt und mit einer Hilfe eines Spektrometers analysiert. Aufgrund der charakteristischen Linienemission der angeregten Atome und Ionen können durch ein hochauflösendes Spektrometer die abgetragenen Elemente qualitativ und quantitativ untersucht werden. Durch eine Kalibrierung kann die Stoffkonzentration von einer Probe bestimmt werden. Der beschriebene Prozess ist schematisch in Bild.1.1 dargestellt.

1.2 Vorteile und Nachteile von LIBS

Gegenüber anderen OES-Verfahren hat LIBS den großen Vorteil, dass Proben unter atmosphärischen Bedingungen untersucht werden können. Alternative Verfahren wie Röntgenstrahlen-Photoelektronen-Spektroskopie XPS und Sekundärionen-Massenspektrometrie SIMS müssen im Hochvakuum durchgeführt werden. LIBS benötigt keine oder nur eine geringe Probenvorbereitung. Die Proben können fest, flüssig und gasförmig sein. Das Plasma kann durch faseroptische Übertragung bzw. eine direkte Analyse durch ein abbildendes optisches System fern von der Bearbeitungsstelle analysiert werden. Das Verfahren ist somit auch für die Anwendung in einer giftigen Umgebung geeignet. LIBS ist ein schnelles und berührungsloses Messverfahren und hat Anwendungen in der Prozesskontrolle und Qualitätssicherung [5].

Auf Grund von Variationen in der Laserenergie und unterschiedlicher Effekte der Laser-Material-Wechselwirkung, hat LIBS eine geringe Reproduzierbarkeit und Schwankungen der Intensität liegen im Bereich von 5-10 % relativer Standardabweichung [3-4]. Das LIBS-Verfahren hat sehr hohe Anforderung an den zeitlichen und spektralen Auflösungsvermögen des Spektrometers, um die chemische Zusammenfassung der Probe qualitativ und quantitativ zu analysieren.

1.3 Motivation



Bild.1.2 Schliffbild einer Laserschweißung (links) [21] Analysierung der Schweißnaht durch LIBS in einer Bohrung (rechts)

Die standardmäßig verwendeten mechanischen Verfahren für die Schweißnahtprüfung sind Schnitte und Schliffe (Bild.1.2). Die Struktur der Schweißnaht kann damit gut erkannt und ausgemessen werden. Durch das Anfertigen mehrerer nebeneinander liegender Schliffe kann die gesamte 3D-Struktur der Schweißnaht bestimmt werden. Die Nachteile dieses Verfahrens sind die Zerstörung der Probe und die lange Bearbeitungszeit für die Herstellung.

Die Motivation für diese Arbeit ergibt sich aus den aufgezeigten Nachteilen. Die Ziele sind, dass die Schweißnaht durch das LIBS-Verfahren schnell und mit wenig Zerstörung bis zerstörungsfrei analysiert und überprüft werden kann. Zunächst wird mit Hilfe von der Laserstrahlung in der Schweißnaht ein Bohrloch mit definierter Tiefe gebohrt. Bei einer zweiten Bestrahlung mittels

Laser wird ein Plasma in der Bohrung erzeugt und mittels Spektrometers gemessen. Um die Grenze der Schweißnaht zu bestimmen, müssen die Probe von Substrat A, B und Schweißnaht S im Spektrum voneinander unterschieden werden, daher ist ein hochauflösendes Spektrometer notwendig. Jedes gemessene Spektrum wird mit dem Spektrum von Substrat A und B verglichen. Der Prozess wiederholt sich und das Bohrloch wird tiefer gebohrt und wieder gemessen, bis sich ein eindeutig spektraler Unterschied findet. Die Abtragsrate ist abhängig von der Bohrlochtiefe, durch die Kenntnis der Bohrlochtiefe und die Anzahl der Laserpulse sind Rückschlüsse auf die Schweißtiefe möglich. Um ein zerstörungsfreies Verfahren zu erzielen, sollte der Durchmesser der Bohrung kleiner als 0.5 mm sein. Die Bohrungstiefe sollte mindestens 5 mm erreichen. Der beschriebene Prozess ist schematisch in Bild.1.2 rechts dargestellt.

2 Theorie

2.1 Laser-Material-Wechselwirkung

Der Absorption- und Reflexionsgrad von Laserstrahlung bei der Wechselwirkung mit absorbierenden Materialien wird durch den komplexen Brechungsindex \tilde{n} bestimmt.

$$\tilde{n} = n - jk = n(1 - j\kappa) \quad \text{Gl.2.1}$$

Wobei n den reellen Brechungsindex, k den Extinktionskoeffizienten und κ den Absorptionsindex darstellt.

Nicht-absorbierende Materialien haben nur einen reellen Brechungsindex. Der imaginäre Anteil bestimmt den Absorptionskoeffizient der Laserstrahlung im Material. Der Reflexionsgrad des Laserstrahls bei senkrechtem Einfall an der Grenzfläche von Luft zum absorbierenden Material wird durch den Real- und Imaginärteil des Brechungsindex beeinflusst und kann durch die folgende Gleichungen bestimmt werden:

$$R_{opt} = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad \text{Gl.2.2}$$

Der Reflexionsgrad R hängt bei schrägem Einfall vom Einfallswinkel und dem Polarisationszustand ab. Der komplexe Brechungsindex und damit der Reflexionsgrad sind wellenlängenabhängig.

Der Absorptionskoeffizient kann durch den Extinktionskoeffizient und die Wellenlänge bestimmt werden:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{Gl.2.3}$$

Wobei k

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} = n\kappa \quad \text{Gl.2.4}$$

ist. Die Intensität der Strahlung nimmt bei Festkörper entlang der Tiefe z gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz ab:

$$I(z) = (1 - R_{opt})Ie^{-\alpha z} = I_0e^{-\alpha z} \quad \text{Gl.2.5}$$

$$R_{opt} + A_{opt} + T_{opt} = 1 \quad \text{Gl.2.6}$$

Wobei der Transmissionsgrad bei Metallen als Volumenkörper 0 ist.

Bei einer optische Eindringtiefe δ_{opt}

$$\delta_{opt} = \frac{1}{\alpha} \quad \text{Gl.2.7}$$

wird die Intensität der Strahlung auf $1/e$ abgeschwächt. Die optische Eindringtiefe hängt von der Wellenlänge und der Absorptionseigenschaft der Metalle ab. Typischerweise ist δ_{opt} im sichtbaren und nahen Infrarotbereich $10^{-6} - 10^{-5}$ cm.

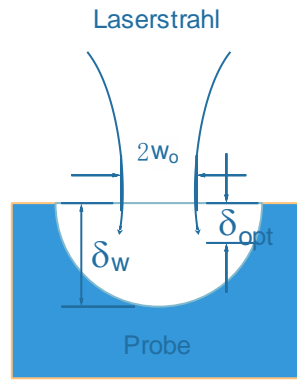


Bild.2.1 Kenngrößen bei der Wechselwirkung Laserstrahlung-Werkstück

Die Wärmeeindringtiefe δ_w kennzeichnet die Wärmeleitung in einem Medium. Die Eindringtiefe wird bei Bestrahlungsdauer ab ca. 0,1 ns auch als Wärmediffusionslänge bezeichnet und kann über die Gleichung

$$\delta_w = 2\sqrt{a_t \tau_H} \quad \text{Gl.2.8}$$

berechnet werden. Wobei a_t die Temperaturleitfähigkeit und τ_H die Pulsdauer ist. Die Wärmeeindringtiefe beschreibt die Ausdehnung der wärmebeeinflussten Zone des Werkstoffs. Die Temperaturleitfähigkeit ist abhängig vom Material. Die Relaxationszeit zwischen Elektron und Gitter liegt im Bereich weniger Pikosekunden. Bei ns Laser ist der Pulsdauer wesentlich größer als die Relaxationszeit, d. h., das Material befindet sich im thermischen Gleichgewicht zwischen Elektron und Gitter. Für Piko- und Femtosekunden-Pulse befindet sich der Festkörper nicht im thermischen Gleichgewicht. In diesem Fall muss die Wärmeleitung dann durch das Zwei-Temperatur Modell beschrieben werden [7, 9, 11].

Normalerweise gilt bei ns-Puls: $\delta_{opt} \ll \delta_w$. Sind die Strahlabmessungen des Laserstrahls viel größer als die Wärmeeindringtiefe, kann die Wärmeleitung in guter Näherung als eindimensional betrachtet werden. Die zur Verdampfung notwendige zugeführte Laserenergie muss größer als die durch Wärmeleitung in das Target abgeführte Energie sein. Wenn die thermische Diffusionslänge kleiner als der Strahlradius ist, wird die eingebrachte Energie $A_{opt} \cdot I \cdot F \cdot t$ mit der zur Verdampfung notwendigen Energie $F \cdot \delta_w \cdot \rho \cdot U$ gleichgesetzt. Die notwendige Laserintensität wird durch die Gleichsetzen beschrieben: [15]

$$I_{min} = \frac{\rho U \delta_w}{A_{opt} \tau_H} \quad \text{Gl.2.9}$$

Mit Einsetz der Gleichung Gl.2.8 wird die notwendige Laserintensität bestimmt:

$$I_{min} = \frac{2\rho U}{A_{opt}} \sqrt{\frac{a_t}{\tau_H}} \quad \text{Gl.2.10}$$

wobei U die spezifische Verdampfungswärme, A_{opt} der Absorptionsgrad, ρ die Dichte des Probenmaterials und F die bestrahlte Fläche ist. Normalerweise benötigt die Verdampfung bei Nanosekundenlasern Intensitäten $>10^8 \text{ W/cm}^2$.

2.2 Spektroskopie

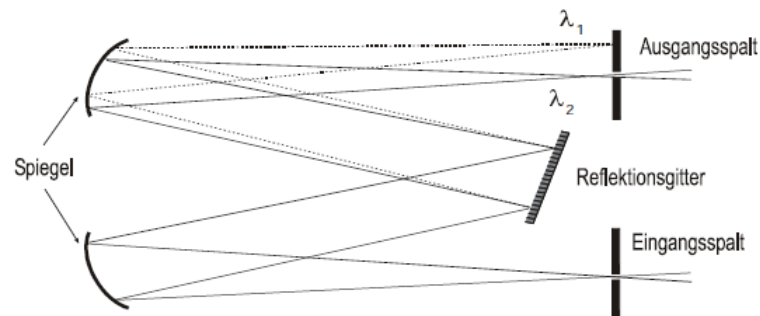


Bild.2.2 Aufbau eines Czerny-Turner-Spektrometers [3]

Um mittels LIPS-Verfahren qualitativ und quantitativ mehrere Elemente gleichzeitig zu analysieren, sind ein Spektrometer mit einem möglichst großen Spektralbereich und einem hohen spektralen Auflösungsvermögen notwendig. Häufig werden Czerny-Turner und Echelle-Spektrometer bei LIPS eingesetzt. Bei einem Czerny-Turner-Spektrometer (Bild.2.2) wird die Strahlung zuerst auf den Eingangsspalt fokussiert. Die fokussierte Strahlung wird durch einen Kollimatorspiegel auf ein Reflexionsgitter kollimiert. Durch die Beugung an der reflektierenden Oberfläche des Gitters wird die Strahlung zerlegt. Mit einem Ausgangsspalt wird die Strahlung mit der gewünschten Wellenlänge ausgekoppelt. Durch Drehen des Gitters kann der Wellenlängenbereich variiert und bestimmt werden.

Die Gitterfurchen sind als Stufen mit hohem Reflexionsgrad ausgebildet und der einfallende Strahl wird durch die Stufen zurückreflektiert. In die Ausfallsrichtung werden nur bestimmte Wellenlängen reflektiert, weil der Gangunterschied der Teilstrahlen jeweils ein Vielfaches der Wellenlänge ist, kommt es zur konstruktiven Interferenz und deshalb sind diese Wellenlängen besonders intensiv. (Bild.2.3 links).

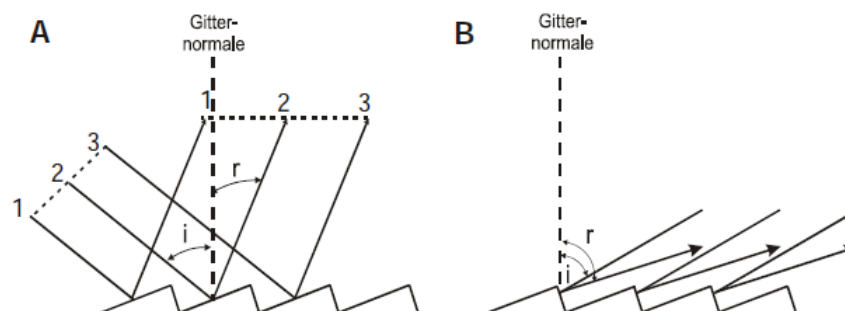


Bild.2.3 Reflexion an A) einem Reflexions- und B) einem Echelle-Gitter [3]

Die Strahlungen werden bei einem Echelle-Gitter auf die kurzen Seiten der Gitterfurchen zurückreflektiert. Wegen der konstruktiven Interferenz werden nur bestimmten Wellenlängen reflektiert, sowie Reflexions-Gitter. Echelle-Gitter haben einen vergleichsweise großen Furchenabstand. Die große dispersive Wirkung kommt von den hohen Ordnungen und ein großer Beugungswinkel. Daher werden verschiedene Wellenlängen in unterschiedlichen Ordnungen in gleiche Ausfallsrichtung überlappt. Die überlappenden Ordnungen werden durch ein zweites Gitter oder Prisma in die einzelnen Spektralkomponenten zerlegt. Mit einer Hilfe eines CCD-Chips (charge coupled devices) wird ein 2D Spektrum erhalten. Die beschriebene Funktionsweise ist schematische in Bild.2.4 rechts dargestellt.

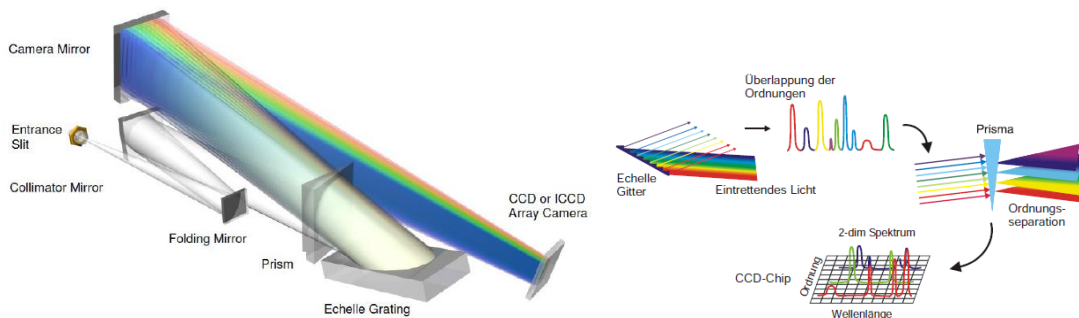


Bild.2.4 Optische Struktur (Aryelle400 links) [26] und Funktionsweise eines Echelle-Spektrometers (rechts) [3]

Durch die hohe Beugungsordnung des Echelle-Gitters und die simultane Detektion hat ein Echelle-Spektrometer eine höhere spektrale Auflösungsvermögen und einen breiteren Messbereich als ein Czerny-Turner-Spektrometer. z. B. Aryelle400 ist ein hochauflösendes Echelle-Spektrometer für Material / Elemente-Analyse mit LIBS in der Industrie. und hat spektrale Auflösungsvermögen von 75.000 bis 150.000 Linien/mm, Auflösung von 2,5-12 pm und simultaner Inspektionsbereich 1 - 10 nm (siehe Bild.2.4 links).

2.3 Prinzip der LIBS

Die Erzeugung eines Plasmas ist abhängig von der Wärmeleitfähigkeit, der spezifische Verdampfungswärme und der Dichte des Probenmaterials und sich die optischen Eigenschaften wie der Absorptions- und Reflexionsgrad von Material zu Material unterscheiden. Die Wechselwirkung der Laserstrahlung (ns-Laserpuls) mit der Probe wird in guter Näherung in 3 Phasen unterteilt:

- i. Absorption der Laserstrahlung, Erwärmung und Verdampfung
- ii. Erzeugung des Plasmas und weitere Wechselwirkung des Plasmas mit der Laserstrahlung
- iii. Expansion, Rekombination und Zerfall des Plasmas

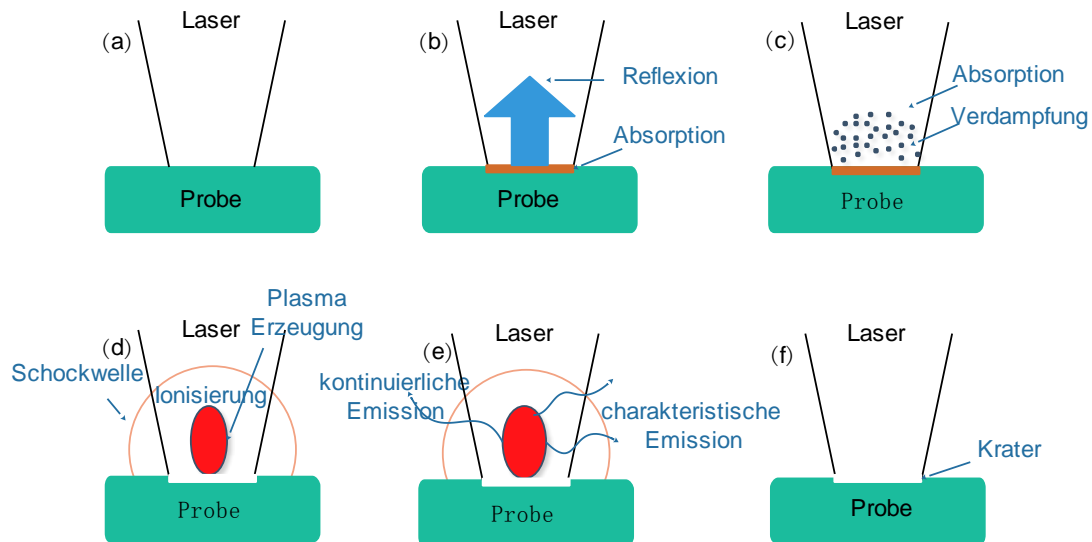


Bild.2.5 schematische Plasmaerzeugung

Ein gepulster ns und ausreichender intensiver Laserstrahl wird auf die zu untersuchende Oberfläche fokussiert (a). Aufgrund der Absorption der Laserstrahlung wird die Probe lokal erhitzt (b) und bei hoher Intensität verdampft (c). Das verdampfte Material wird durch die Laserstrahlung weiter erhitzt und erreicht eine Temperatur bis in den Bereich von 10.000-20.000 K. Ein Teil der Atome wird dabei thermisch ionisiert (thermische Emission) und erzeugt die freien Elektronen (am Anfang mindestens ein Elektron, ein sogenanntes „seed-electron“). Die freien Elektronen werden durch die elektrischen Felder der Laserstrahlung weiter beschleunigt und erzeugen die inverse Bremsstrahlung. Durch inelastische Stöße werden Neutralteilchen ionisiert und erzeugen die Stoßionisation. Die bei der Ionisierung erzeugten Elektronen können wieder Energie aufnehmen und den Ionisationsprozess beschleunigen, was in Gl.2.11 dargestellt ist. Die Dichte der freien Elektronen steigt exponentiell an, das Wachstum kann durch ein Lawinenprozess beschrieben werden.



Das entstehende Plasma enthält neutrale Teilchen, Ionen und Elektronen und ist nach außen hin elektrisch neutral.

Im Gegensatz zum Prozess der inversen Bremsstrahlung kann das Plasma auch durch einen anderen Mechanismus erzeugt werden, nämlich durch Multiphotonen-Ionisation. Dabei wird einem gebundenen Elektron durch simultane Absorption einer ausreichenden Anzahl m von Photonen so viel Energie zugeführt, dass das Ionisationspotential überwunden werden kann. Diese Multiphotonenionisation ist ein nichtlinearer optischer Prozess und wird durch Gl.2.12 beschrieben: [12].



Die Multiphotonenionisation ist bei der Wellenlänge 1064 nm gegenüber dem Ionisationsprozess der inversen Bremsstrahlung mit Stoßionisation vernachlässigbar.

Der Übergang zum Plasma wird „laserinduzierter Durchschlag“ oder laserinduced breakdown, LIB genannt. Das Plasma expandiert nach außen in alle Richtungen. Aufgrund der weiteren Absorption entlang des Laserstrahls ist die Expansion in dieser Richtung größer. Es bildet sich in eine birnen- oder zigarrenförmige Plasmawolke. Durch die Schockwelle wird auch eine akustische Welle erzeugt. Wegen der hohen Temperatur emittiert das Plasma Strahlung (thermische Emission), die auch als Schwarzkörperstrahlung bezeichnet wird. Nach dem Laserpuls kühlt das Plasma durch Expansion und Rekombination ab und emittiert kontinuierliche und diskrete Strahlung, die durch Spektrometer vermessen und analysiert werden kann. Am Ende bildet sich aufgrund des verdampften Materials ein Krater auf die Oberfläche (f) [1].

Durch die Wechselwirkung zwischen Laserstrahlung und Plasma schwingen die freien Elektronen im elektromagnetischen Feld der Laserstrahlung [4].

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}} \quad \text{Gl.2.13}$$

Wobei ϵ_0 die Elektrische Feldkonstante ist, m_e die Masse des Elektrons ist und n_e die Elektronendichte ist. Die Plasmafrequenz ω_p ist die Resonanzfrequenz für Elektronenoszillationen in einem Plasma mit der Elektronendichte. Die Frequenz der eingestrahlten Welle muss größer als die Plasmafrequenz sein, um ein hinreichend starkes Plasma zu erzeugen. Dazu muss die Intensität der Laserstrahlung größer als eine Schwellenintensität I_{th} sein, die von der Laserpulsdauer, der Pulsenergie und den Materialeigenschaften u. a. dem Ionisationspotential abhängt. Für Laserstrahlung von $\lambda = 1064 \text{ nm}$ und einer Pulsdauer im Nanosekundenbereich beträgt die kritische Elektronendichte typischerweise 10^{21} cm^{-3} und die Schwellenintensität 10^8 W/cm^2 . [3, 4, 12, 14].

2.3.1 Plasmatemperatur

Die Eigenschaften eines Plasmas werden durch die Dichte der freien Elektronen, Ionen und der neutralen Teilchen sowie der Plasmatemperatur und den Druckbedingungen charakterisiert.

Die diskrete elektromagnetische Strahlung wird von angeregten Atomen und Molekülen emittiert. Die Emissionsintensität ist proportional zur Anzahl der angeregten Teilchen. Durch den Ionisationsgrad δ wird das Verhältnis zwischen angeregten Teilchen und Teilchen, die sich in Grundzustand befinden, beschrieben. Der Ionisationsgrad wird durch die Saha-Gleichung bestimmt [16]:

$$\frac{\delta^2}{(1 - \delta^2)} = \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot m_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{(k_B \cdot T)^{\frac{5}{2}}}{p} \exp\left[-\frac{\Delta E_i}{k_B \cdot T}\right] \quad \text{Gl.2.14}$$

$$\delta = \frac{\left(\frac{2 \cdot \pi \cdot m_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{(k_B \cdot T)^{\frac{5}{2}}}{p} \exp\left[-\frac{\Delta E_i}{k_B \cdot T}\right]}{\sqrt{1 + \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot m_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{(k_B \cdot T)^{\frac{5}{2}}}{p} \exp\left[-\frac{\Delta E_i}{k_B \cdot T}\right]}} \quad \text{Gl.2.15}$$

mit

m_e Elektronenmasse $9,109 \cdot 10^{-31}$ kg

k_B Boltzmann-Konstante $8,617343 \cdot 10^{-5}$ eV/K

T Temperatur [K]

ΔE_i Energiedifferenz zwischen den betrachteten Energieniveaus, hier Ionisierungsenergie [eV]

p Druck [bar]

h Plancksche Konstante $4,13566733 \cdot 10^{-15}$ eV · s

Mit dem Atmosphärendruck von 1 bar kann der Ionisationsgrad durch Einsetzen der Ionisierungsenergie in Abhängigkeit von der Plasmatemperatur bestimmt werden.

Tabelle.2.1 Ionisierungsenergie der Atome [23]

| Ionen | H | N | O | He | Ar | Ni | Cr | Mn |
|------------------------------------|------|-------|-------|------|-------|-----|------|-----|
| einfache Ionisierungsenergie in eV | 13,6 | 14,53 | 13,62 | 24,6 | 15,76 | 7,6 | 6,77 | 7,4 |

Die Metalle benötigen eine geringere Energie als Edelgase, um angeregt zu werden.

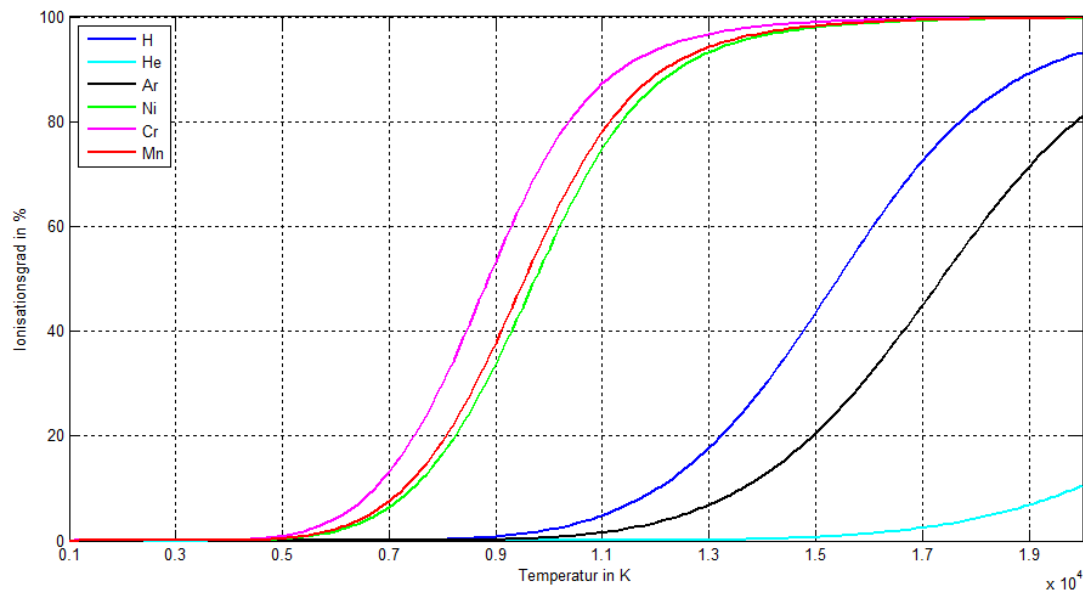


Bild.2.6 Ionisationsgrad nach der Saha-Gleichung in Abhängigkeit von der Temperatur

Bei konstantem Druck nimmt der Ionisationsgrad mit steigender Temperatur zu. Je geringer die Ionisierungsenergie ist, desto leichter ist das Material zu ionisieren. Wegen der geringeren

Ionisierungsenergie von Chrom, Mangan und Nickel ergibt sich ein Ionisationsgrad bei einer Temperatur von $T = 17.000 \text{ K}$ von ca. 100 % für die einfache Ionisation. Im Vergleich, beim Edelgas Helium ergibt sich der Ionisationsgrad bei einer Temperatur von $T = 20.000 \text{ K}$ von nur 10 % und bei Ar von ca. 80 %. Die Temperatur des Plasmas wird von der Laserintensität \ddot{a} und den Absorptionsgrad der Probe bestimmt. Um ein hohen Ionisationsgrad bzw. hohe Emissionsintensität \ddot{a} zu erhalten, ist ein Laser mit hoher Intensität \ddot{a} notwendig.

2.3.2 Druckbedingungen

Wird in der Saha-Gleichung eine konstante Temperatur vorausgesetzt, kann der Ionisationsgrad in Abhängigkeit vom Druck bestimmt werden:

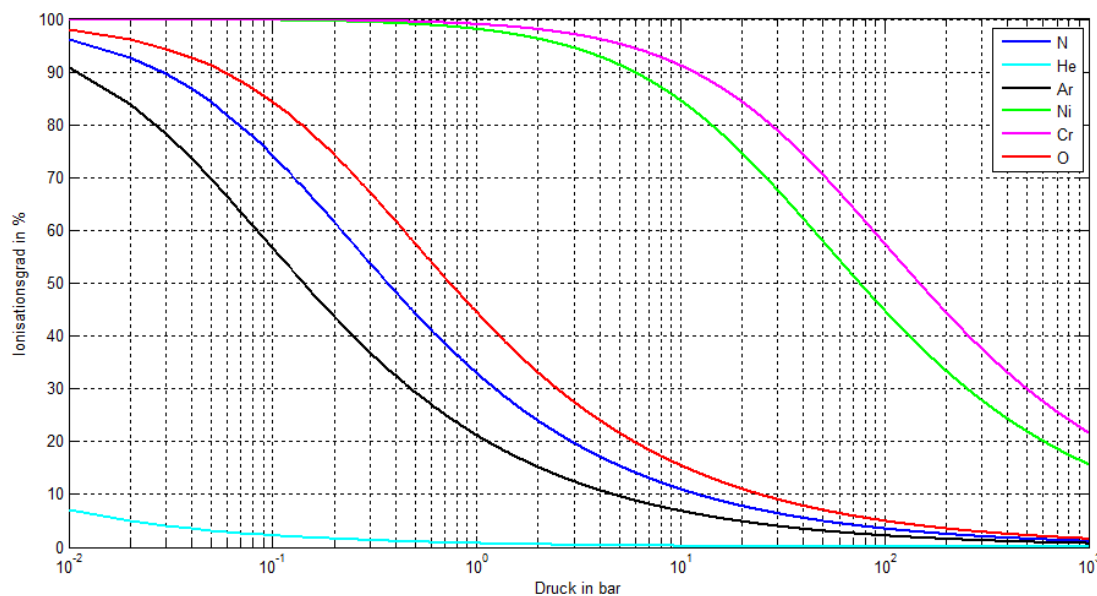


Bild.2.7 Ionisationsgrad in Abhängigkeit vom Druck nach der Saha-Gleichung bei $T = 15.000 \text{ K}$

Das Diagramm in Bild.2.7 zeigt, dass der Ionisationsgrad mit steigendem Druck abnimmt. Der Ionisationsgrad ist bei geringem Drücken größer als bei hohem. Durch Verringerung des Umgebungsdruckes kommt es zu einer Erhöhung der Emissionsintensität \ddot{a} . Wegen des geringeren Ionisationsgrades von Helium als von Sauerstoff und Stickstoff, kann Helium den Einfluss von Luft verringern und als Schutzgas verwendet werden.

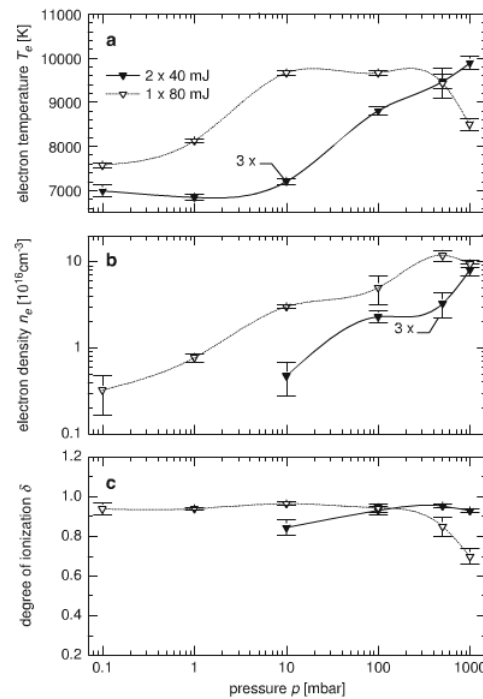


Bild.2.8 a) Elektronentemperatur T_e , b) Elektronendichte n_e und c) Ionisationsgrad δ in Abhängigkeit vom Druck der Umgebungsatmosphären [17]

Eine Reineisen Probe wird bei verschiedenen Drücken der Umgebungsatmosphären untersucht. Die Bilder zeigen die Eigenschaften des Plasmas, das von einer Einzelpulsbestrahlung mit einer Pulsenergie von 80 mJ und oder von einer Doppelpulsbestrahlung erzeugt wird. Beide Pulse haben eine Pulsenergie von jeweils 40 mJ und einen zeitlichen Pulsabstand von $\Delta t = 6 \mu s$. Die Elektronentemperatur bei der Einzelpulsbestrahlung ist höher als bei der Doppelpulsbestrahlung und beiden nehmen im Bereich von 0,1 bis 500 mbar zu. Ab einem Umgebungsdruck von 500 mbar nimmt die Elektronentemperatur bei der Einzelpulsbestrahlung ab und ist ab 600 mbar kleiner als bei der Doppelpulsbestrahlung. Die Elektronendichte mit der Einzelpulsbestrahlung ist größer als die Doppelpulsbestrahlung und beide nehmen mit steigendem Druck zu. Die beiden Elektronendichten sind bei einem Druck von 1 bar gleich. Der Ionisationsgrad von einfach ionisierten Eisen wird durch die bekannte Elektronentemperatur, Elektronendichte und Saha-Gleichung berechnet. Der Ionisationsgrad bei einer Einzelpulsbestrahlung nimmt mit steigendem Druck ab so wie es die Saha-Gleichung beschreibt. Auf der anderen Seite nimmt der Ionisationsgrad des Plasmas mit Doppelpulsen mit steigendem Druck zu.

2.4 Plasmas Emission

Kontinuierliche Strahlung (Rauschen)

Neben der charakteristischen Linienstrahlung emittiert das Plasma auch kontinuierliche Strahlung, die das Erkennen der charakteristischen Linien erschwert. Die kontinuierliche Strahlung wird durch drei Prozesse hervorgerufen.

- **Schwarzkörperstrahlung:** Nach dem Planckschen-Strahlungsgesetz sendet jeder Körper mit einer Temperatur (hier die Plasmatemperatur von 10.000-20.000 K) größer als der absolute Nullpunkt elektromagnetische (kontinuierliche) Strahlung aus. Gemäß dem Wienschen Verschiebungsgesetz ändert sich die Lage des Strahlungsmaximums (λ_{max}) mit zunehmender Temperatur zu kürzeren Wellenlängen,

$$T \cdot \lambda_{max} = const. = 0,29 \text{ cmK} \quad \text{Gl.2.15}$$

Bei hohen Plasmatemperaturen liegt die Lage des Strahlungsmaximums (λ_{max}) bei ca. 200 nm. (Bild.2.9 a)

- **Bremsstrahlung:** Werden geladene Elektronen abgelenkt bzw. abgebremst, entsteht elektromagnetische Strahlungen mit kontinuierlichen Wellenlängen. (Bild.2.9 b)
- **Rekombinationsstrahlung:** Freie Elektronen und Ionen rekombinieren und senden kontinuierliche Strahlung aus. (Bild.2.9 c)

Diskrete charakteristische Strahlung (Signal)

- **Linienstrahlung:** Angeregte Atome, Ionen sowie Moleküle gehen in einen niederenergetischen Zustand über und geben dabei Energie ab. Der diskrete Energieabstand zwischen angeregten- und niederenergetischen Niveaus führt somit zur charakteristischen elektromagnetischen Strahlung. (Bild.2.9 d):

$$\Delta E = E_{angeregt} - E_{nieder} = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad \text{Gl.2.16}$$

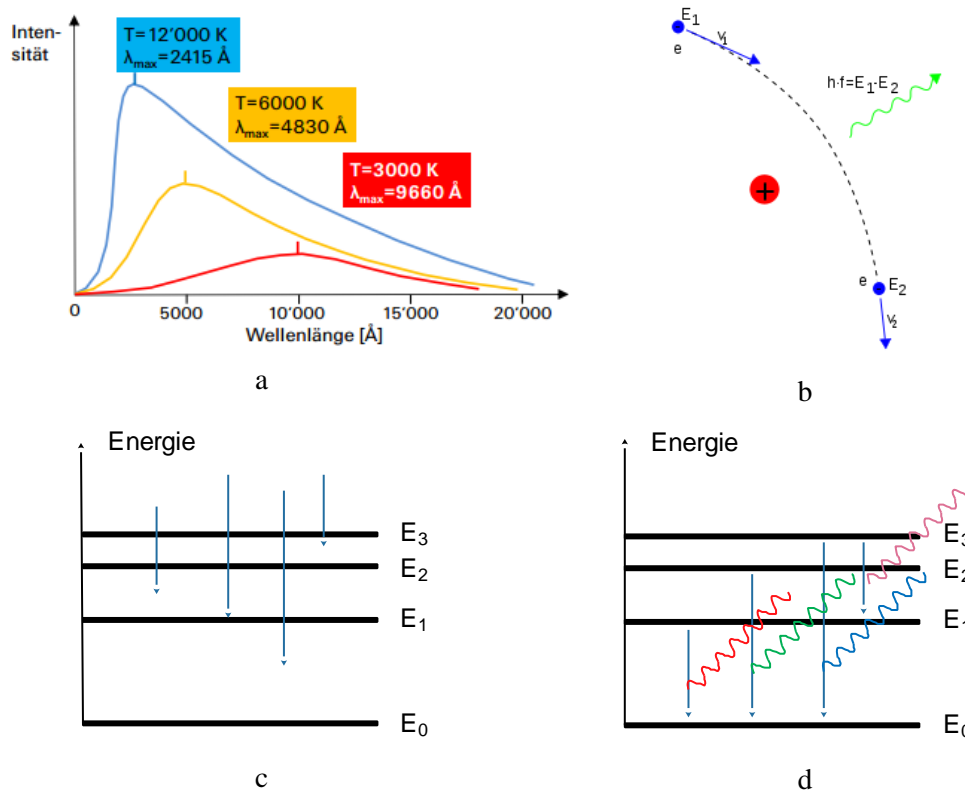


Bild.2.9 a) Plancksche Strahlungsspektren für verschiedene Temperaturen [13], b) Bremsstrahlung [22], c) Rekombinationsstrahlung, d) Charakteristische Linien-Emission angeregter Atome und Ionen

Die Auswertung der Spektrallinien wird mit drei wichtigen Messgrößen beschrieben: dem Untergrundsignal von der kontinuierlichen Emission, die Spitzenintensität der Emissionslinie und die Linienbreite (FWHM: Full width at half Maximum Bild.2.10 links) des Liniensprofils.

Wegen der intensiven Bestrahlung ist die Elektronendichte so hoch, dass die meisten Signalintensitäten der charakteristischen Emissionslinien (C) im Vergleich zur kontinuierlichen spektralen Intensitäten (Rauschen A) von Rekombination und Bremsstrahlung schwächer sind und nicht sicher erkannt werden können (Bild.2.10 rechts). Daher müssen die Signale der diskreten Strahlung deutlich größer sein, als das Rauschen der kontinuierlichen Strahlung.

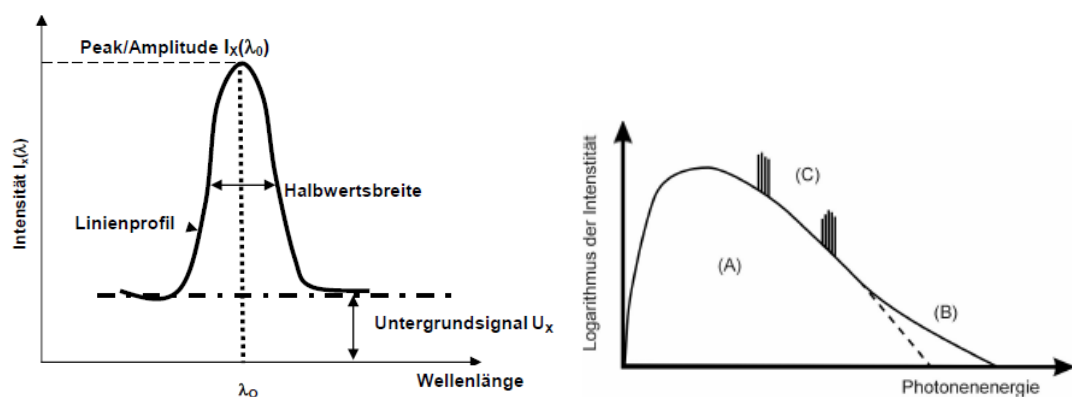


Bild.2.10 Beschreibung der Auswertgrößen an der Spektrallinie [16], Schematisches Emissionsspektrum eines heißen Plasmas [14]

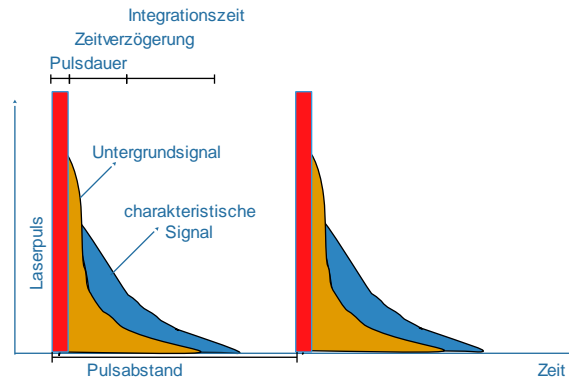


Bild.2.11 prinzipielle Darstellung des zeitlichen Ablaufs bei gepulstem Laserbetrieb

- Zeitverzögerung: die Zeit der Detektion nach dem Laserpuls
- Integrationszeit: die Dauer der Messung

Rekombinations- und Bremsstrahlung klingen schneller ab als die elementspezifische Emission (siehe Bild.2.11). Durch eine zeitverzögerte Detektion wird das Untergrundsignal oder Rauschen verkleinert und das Signal-Rauschen-Verhältnis erhöht.

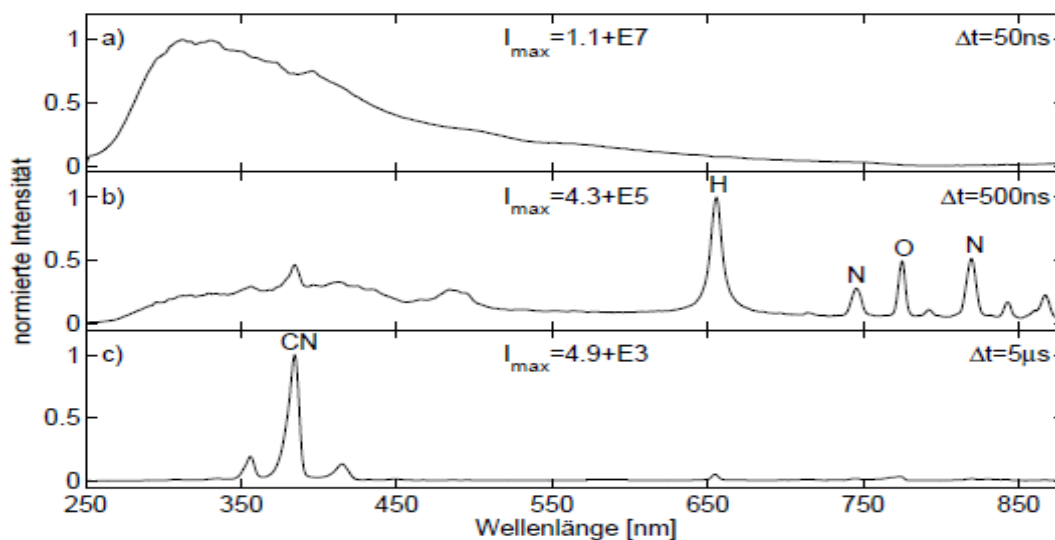


Bild.2.12 Zeitliche Spektren des Plasmas mit einer Zeitverzögerung Δt nach der Laserstrahlung mit einer Pulsdauer von 10 ns [6]

50 ns nach dem Laserpuls (Bild.2.12a) weist das Spektrum einen hohen kontinuierlichen Strahlungsanteil auf. Die Intensität des Strahlungskontinuums nimmt innerhalb einiger μs deutlich ab. 500 ns nach dem Laserpuls (Bild.2.12b) weist das Spektrum atomaren Spektrallinien von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff auf, weil das Plasma weiter abkühlt und die Intensität des Strahlungskontinuums unter der Intensität der Emissionslinien liegt. Bild.2.12c zeigt das Spektrum des Plasmas 5 μs nach dem Laserpuls. Das Plasma kühlt weiter ab und im Spektrum ist die molekulare Emissionslinie sichtbar. Daher ist ein Synchronisationssystem notwendig, um die

Verzögerungszeit nach dem Laserpuls und der Integrationszeit zu optimieren, d.h. das Spektrometer für LIBS-Verfahren muss ein hohes zeitliches Auflösungsvermögen besitzen. Das Signal-Rauschen-Verhältnis wird durch die Optimierung der Verzögerungs- und Integrationszeit der Detektion erhöht. Normalerweise muss die Verzögerungszeit min. 100 ns nach dem Laserpuls und die Integrationszeit möglichst kurz sein [6].

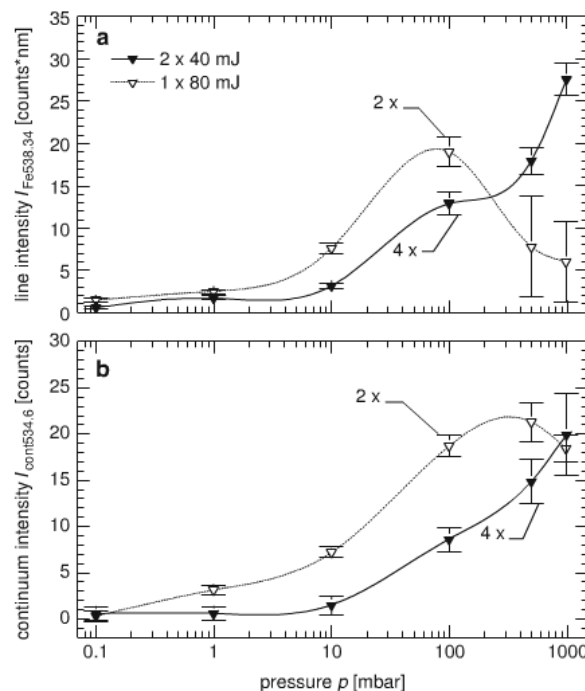


Bild.2.13 Linien-Intensität von Fe (I) bei der Wellenlänge 538,34 nm und Intensität der kontinuierlichen Strahlung bei der Wellenlänge 534,6 nm in Abhängigkeit vom Druck [17]

Das Bild zeigt die Linien-Intensität der Wellenlänge 538,34 nm und die Intensität der kontinuierlichen Strahlung bei der Wellenlänge 534,6 nm, die von einem Einzelpuls mit der Pulsenergie 80 mJ und Doppel-Pulsen mit einer Pulsenergie von 40 mJ sowie einem Pulsabstand von $\Delta t = 6 \mu\text{s}$ resultiert, in Abhängigkeit vom Druck. Für den Einzelpuls ist die Linien-Intensität unterhalb eines Druckes von 100 mbar am höchsten und die Intensität der kontinuierlichen Strahlung unterhalb eines von Druck 300 mbar am höchsten. Für Doppel-Puls steigen die Linien-Intensität und Intensität der kontinuierlichen Strahlung monoton mit zunehmendem Druck an. Im ganzen Bereich von 0.1 mbar bis 1 bar ist die Intensität der kontinuierlichen Strahlung vom Einzelpulse immer größer als die vom Doppel-Pulse. Das maximale Signal-Rauschen-Verhältnis vom Doppel-Pulse wird bei einem Druck von 1 bar erreicht [17]. Um das Signal-Rauschen-Verhältnis zu optimieren, darf der Einfluss vom Druck nicht vernachlässigt werden.

2.5 Emissionslinien Verbreiterung

Die atomaren Spektrallinien sind nicht beliebig „scharf“ und werden durch folgenden Gründen verbreitert: [17, 18]

- Natürliche Linienbreite
- Doppler-Verbreiterung
- Stark-Verbreiterung (Druckverbreiterung)
- Selbst Absorption
- Spektrales Auflösungsvermögen des Spektrometers

Ein Grund für die Verbreiterung ist die natürliche Linienbreite, die durch die endliche Lebensdauer der angeregten Zustände begrenzt wird.

Die Doppler-Verbreiterung der Spektrallinien entsteht aufgrund der Relativbewegung zwischen den angeregten Atomen und dem Absorber. Die Relativbewegung entsteht durch die thermische Bewegung der Atome mit der Geschwindigkeit v . Wegen des Doppler-Effekts wird die Emissionsfrequenz ω gegenüber der Frequenz ω_0 des ruhenden Atoms verschoben:[27]

$$\omega = \omega_0 \left(1 \pm \frac{v}{c}\right) \quad \text{Gl.2.17}$$

Wegen der thermische-Verteilung wird die Geschwindigkeitsverteilung durch die Maxwell-Verteilung gegeben. Die resultierende Linie weist ein Gauß-Profil auf. Für die spektrale Intensitätsverteilung gilt:

$$I(\omega) = I(\omega_0) \cdot \exp\left(-\frac{c(\omega - \omega_0)}{\omega_0 \cdot V_w}\right)^2 \quad \text{Gl.2.18}$$

Wobei

$$V_w = \sqrt{2k_B T / M_a} \quad \text{Gl.2.19}$$

die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Atome nach der Maxwell-Boltzmann-Verteilung, M_a ist Atommasse des emittierenden Atoms a , k_B ist Boltzmann-Konstante.

$$\Delta\omega_D = (\omega_0/c) \sqrt{\frac{8k_B T \cdot \ln 2}{M_a}} \quad \text{Gl.2.20}$$

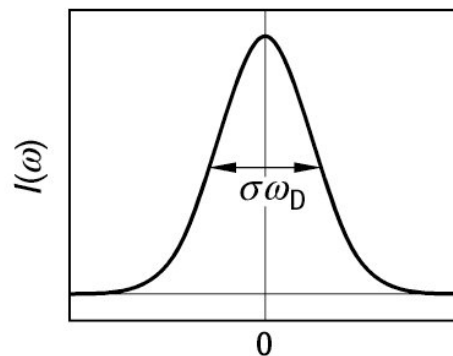


Bild.2.14 Spektrale Intensitätsverteilung einer Doppler-Verbreiterung mit FWHM $\sigma\omega_D$ [27]

Nach der Übertragung von der Frequenz zur Wellenlänge ergibt sich die spektrale Halbwertsbreite mit:

$$\Delta\lambda_D = \lambda_{ji} \sqrt{\frac{8k_B T \cdot \ln 2}{M_a \cdot c^2}} \quad \text{Gl.2.21}$$

Wobei λ_{ji} die emittierte Wellenlänge von Energieniveaus j zu i ist.

Der entscheidende Mechanismus bei der Linienverbreiterung ist die Stark-Verbreiterung oder auch Kollisionsverbreiterung, wegen den elastischen bzw. inelastischen Stößen zwischen den Teilchen. Die Stöße werden wesentlich von der Teilchendichte bestimmt, d. h. die Stark-Verbreiterung hängt von dem Druck des Plasmas ab. Die Stark-Verbreitung kann in quasi-stabile und quadratische Stark-Verbreitung unterteilt werden. Wegen der Stöße der emittierenden Atome oder Ionen mit den Elektronen, werden die Emissionslinien verbreitert. Dies wird quasi-stabile Stark-Verbreiterung genannt. Liegt ein externes elektrisches Feld vor, wird ein Dipol-Moment zwischen Atomkern und Elektronenwolke induziert. Die Verbreitung ist proportional zum Quadrat der elektrischen Feldstärke, weshalb die Verbreitung als quadratische Stark-Verbreiterung bezeichnet wird. In guter Näherung weist die Linienform eine Lorentz-Funktion auf:

$$\Delta\lambda_{Stark} = \Delta\lambda_L = W_{FWHM} \left(\frac{n_e}{10^{16} \text{ cm}^{-3}} \right) \quad \text{Gl.2.22}$$

Wobei W_{FWHM} der Stark-Verbreiterungs-Parameter für FWHM ist.

Die Stark-Verbreiterung ist proportional zur Elektronendichte im Plasma.

Nach der Superposition von der Doppler- und Stark-Verbreiterung wird das so genannte Voigt-Profil erhalten [17]:

$$\Gamma_v(\lambda) = \frac{2\sqrt{\ln 2/\pi}}{\Delta\lambda_D} K(u, a) \quad \text{Gl.2.23}$$

mit der Voigt Profil Funktion

$$K(u, a) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{(u-t)^2 + a^2} dt \quad \text{Gl.2.24}$$

$$u = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta\lambda_D} (\lambda - \lambda_{ji}) \quad \text{Gl.2.25}$$

$$a = \sqrt{\ln 2} \frac{\Delta\lambda_N + \Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_D} \approx \sqrt{\ln 2} \frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_D} \quad \text{Gl.2.26}$$

Die natürliche Linienbreite $\Delta\lambda_N$ ist viel kleiner als die Doppler- und Stark-Linienbreite und kann vernachlässigt werden. Die gesamte Linienverbreiterung ist abhängig von den Variablen u und a . Um die Linienverbreiterung zu analysieren, wird eine konstante emittierte Wellenlänge λ_{ji} angenommen. Das gesamte Profil (Voigt-Profil) hängt von der Stark (oder Lorentz) Linienbreite $\Delta\lambda_L$ und Doppler Linienbreite $\Delta\lambda_D$ ab. Das gesamte Profil wird in Bild.2.15 nach der Superposition von der Doppler- und Stark-Verbreiterung beschrieben.

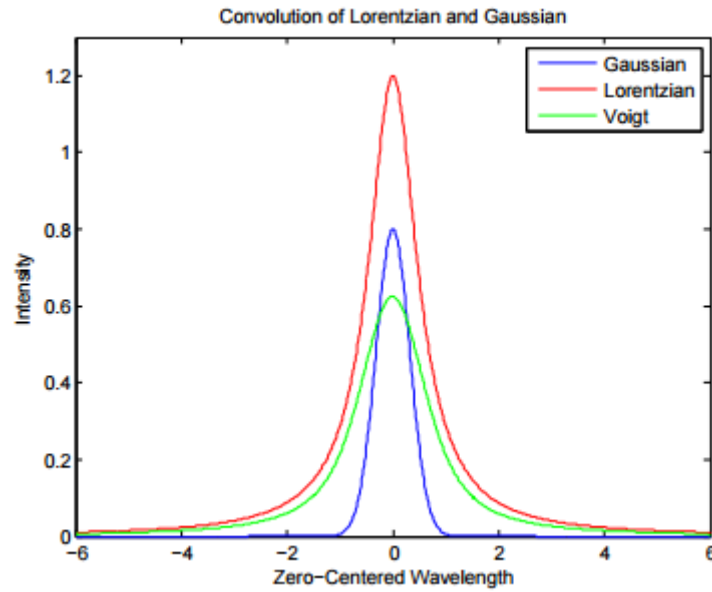


Bild.2.15 Superposition von Gauß (Doppler-Verbreiterung)- und Lorentz (Stark-Verbreiterung)-Funktion [28]

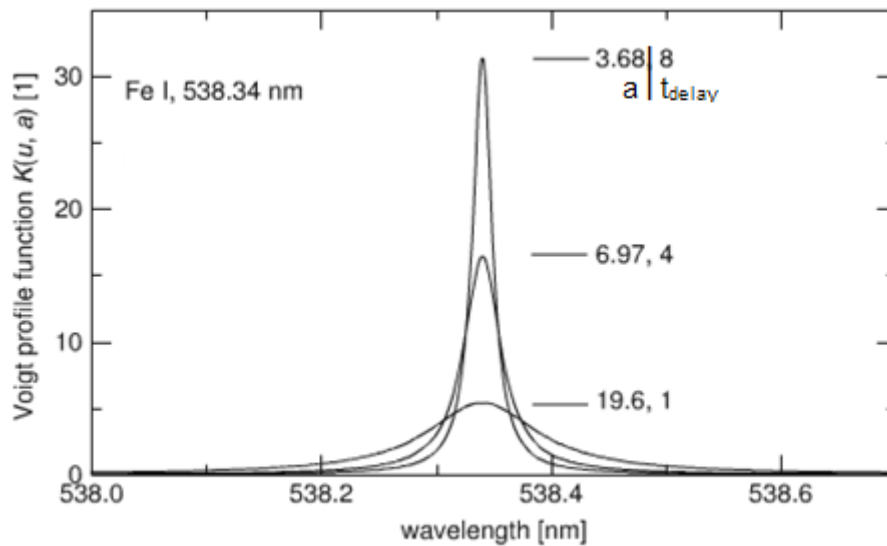


Bild.2.16 Voigt-Linienprofil der Emissionslinie von Fe(I) 538,34 nm für verschiedene Verzögerungszeiten t_{delay} und Variable a [17]

t_{delay} ist die Zeitverzögerung der Detektion nach dem Laserpuls. Die Elektronendichte und Elektronentemperatur nehmen mit zunehmender Zeitverzögerung ab [17]. Bild.2.16 zeigt, dass die Variable $a \approx \sqrt{\ln 2} \frac{\Delta \lambda_L}{\Delta \lambda_D}$ mit zunehmender Zeitverzögerung abnimmt, d. h. mit zunehmender Verzögerungszeit muss $\Delta \lambda_L$ noch schneller kleiner werden als $\Delta \lambda_D$. Mit der Variable $a = 19,6$ und Verzögerungszeit $1 \mu\text{s}$ ist das gesamte Profil breit. Mit abnehmender Variable a und zunehmender Verzögerungszeit ist das gesamte Profil schmaler.

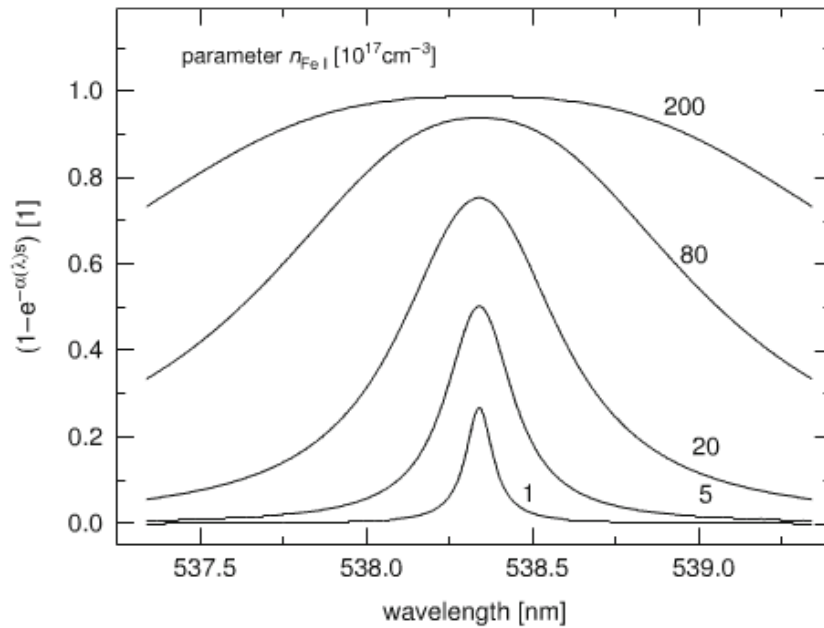


Bild.2.17 Voigt-Linienprofil der Emissionslinie von verschiedenen Partikeldichten n_{Fe} von 10^{17} bis $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, mit konstanter Plasmatemperatur $T = 7300 \text{ K}$ und geometrisch Plasmaausdehnung $s=2 \text{ mm}$ [17]

Mit einer nicht vernachlässigbaren optischen Eindringtiefe und in homogenen Plasma ist die Linienbreite proportional zu $1 - e^{-\alpha(\lambda)s}$.

Der Absorptionskoeffizient wird durch folgende Formel bestimmt:

$$\alpha(\lambda) = \Gamma(\lambda) \cdot n_{Fe} \cdot k_t \quad \text{Gl.2.27}$$

Wobei k_t von der Energiedifferenz der Emissionslinie und der Plasmatemperatur abhängt.

Bild.2.17 zeigt, dass die Emissionslinie von Fe I 538,23 nm mit zunehmender Partikeldichte n_{Fe} verbreitert wird. Mit der Partikeldichte $n_{Fe} = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ist die Emissionslinie so breit und es ist unmöglich, um die Elemente zu bestimmen. Mit der Partikeldichte steigt auch die Elektronendichte und damit erfolgt mehr Zusammenstößen im Plasma. $\Delta\lambda_L$ ist proportional zur Elektronendichte (Gl 2.22) und $\Delta\lambda_D$ ist proportional zur Quadratwurzel der Plasma-Temperatur (Gl 2.21). Mit konstanter Plasmatemperatur $T = 7300 \text{ K}$ und steigenden Elektronendichte steigt die Variable a an und die Emissionslinie verbreitert sich.

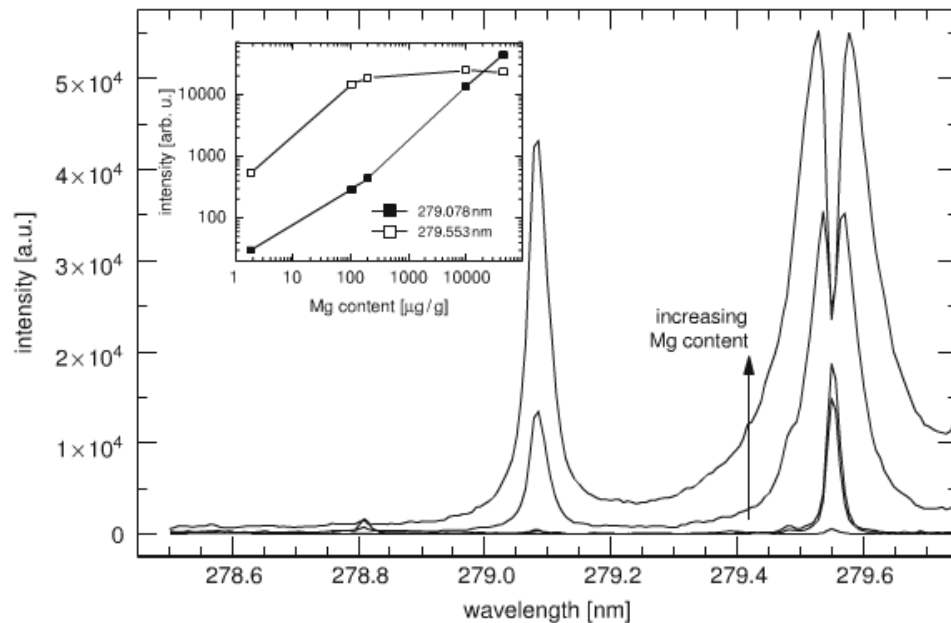


Bild.2.18 Spektren von Aluminium mit verschiedener Konzentration von Magnesium [17]

Im Spektrum gibt es 2 Emissionslinien von Magnesium. Die Emissionslinie der Wellenlänge 279,078 nm nimmt monoton mit höherer Konzentration zu. Es gibt eine Senke von der Emissionslinie bei der Wellenlänge 279,553 nm mit höherer Konzentration von Magnesium. Die induzierte Senke kann durch das Prinzip der Selbst-Absorption erklärt werden. Aufgrund des inhomogenen Plasmas, welches intern eine unterschiedliche Plasmatemperatur und Partikeldichte aufweist, werden die Emissionsstrahlungen von innen angeregten Atome oder Moleküle (heißer) durch die außerhalb liegenden Partikel (kälter) absorbiert. Die Absorptionslinie ist schmäler als die Emissionslinie. Wegen der höher Partikeldichte und Temperatur im Kern des Plasmas, werden die Emissionslinien von innen mehr als außerhalb verbreitert.

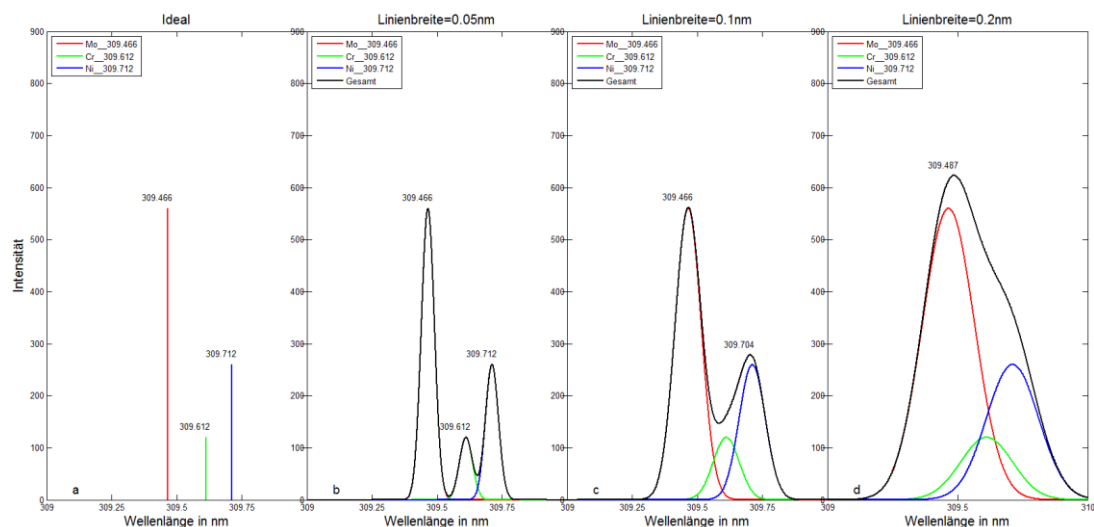


Bild.2.19 Simulation des Spektrums mit verschiedenen Linienbreiten, die Lage und relative Intensität den idealen Emissionslinien werden aus der NIST-Datenbank übernommen

Eine ideale Emissionslinie ist unendlich schmal und wird wesentlich durch die Doppler- und die Stark-Verbreiterung verändert. Die sich überlappenden Spektren von eng aufeinanderliegenden Emissionslinien werden mit verschiedener Linienbreite simuliert und sind in Bild.2.19 dargestellt. Die relative Intensität beschreibt die Anzahl der emittierenden Photonen.

Tabelle.2.2 Ideale Emissionslinien aus „NIST-Datenbank“

| Emittierenden Elemente | Ideal Wellenlänge | Relative Intensität |
|------------------------|-------------------|---------------------|
| Mo | 309,466 nm | 560 |
| Cr | 309,612 nm | 120 |
| Ni | 309,712 nm | 260 |

Tabelle.2.3 Lage der simulierten Maximal mit verschiedenen Linienbreiten

| Linienbreite = 0,05 nm | | Linienbreite = 0,1 nm | | Linienbreite = 0,2 nm | |
|------------------------|------------|-----------------------|------------|-----------------------|------------|
| Wellenlänge | Intensität | Wellenlänge | Intensität | Wellenlänge | Intensität |
| 309,466 nm | 560 | 309,4665 nm | 561,713 | 309,487 nm | 856,502 |
| 309,6121 nm | 120,088 | 309,704 nm | 278,781 | | |
| 309,712 nm | 260,04 | | | | |

Bei einer Linienbreite von 0,05 nm sind drei verteilte Peaks im gesamten Spektrum dargestellt. Die Lage der Peaks befindet sich an der idealen Lage. Es werden die drei Elemente nahezu fehlerfrei bestimmt. Bei einer Linienbreite von 0,1 nm werden nur noch zwei Peaks des gesamten Spektrums ermittelt. Durch die Lage der zwei Peaks werden die Elemente von Molybdän und Nickel mit kleinem Fehler bestimmt. Im Vergleich zum Spektrum mit der Linienbreite von 0,05 nm ergibt sich keine Emissionslinie von Chrom im Spektrum. Bei einer Linienbreite von 0,2 nm wird nur ein Peak im Spektrum erkannt und eine Unterscheidung zwischen den Elementen ist nicht mehr möglich. Daher kann den Peak kein Element zugeordnet werden. Um eine schmale Emissionslinie zu erhalten, muss die Verbreiterung der Linien möglichst gering sein, damit wird ein Plasma mit geringer Temperatur und Partikeldichte angestrebt.

$$\text{Auflösungsvermögen} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad \text{Gl.2.28}$$

Wie genau die Emissionslinien vermessen werden können, hängt noch vom spektralen Auflösungsvermögen des Spektrometers ab. Das Auflösungsvermögen beschreibt die Fähigkeit zur Trennung eng beieinanderliegender Emissionslinien. Das Auflösungsvermögen beschreibt das Wellenlängenintervall der Detektion. Je höher Auflösungsvermögen, desto feiner die Auflösung, weshalb ein genaueres Spektrum erhalten wird. Die Simulation der drei Emissionslinien mit verschiedenen Auflösungsvermögen des Spektrometers, sowie verschiedenen Referenzpositionen

(Anfangspunkten), ist in Bild.2.20 dargestellt. Die Anfangspunkte der roten bzw. blauen Kurve sind um die halbe Auflösung verschoben.

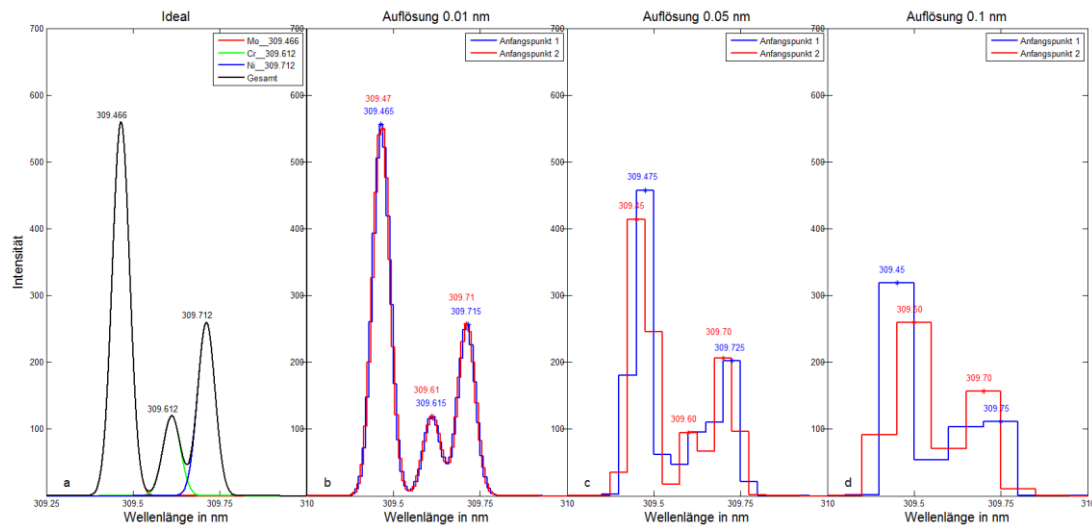


Bild.2.20 Simulation des Spektrums mit verschiedenen Auflösungsvermögen des Spektrometers mit einer Linienbreite von 0,05 nm und verschiedenen Anfangspunkten

Bei einer Auflösung von 0,01 nm werden drei Peaks im Spektrum eindeutig dargestellt. Das simulierte Spektrum stellt eine gute Näherung zum idealen Spektrum. Die Spektren weisen nahezu kein Unterschied durch die Verschiebung des Startpunktes auf. Es werden die drei Elemente von Molybdän, Chrom und Nickel nahezu fehlerfrei bestimmt. Bei einer Auflösung von 0,05 nm werden zwei (blau) oder drei (rot) Peaks des gesamten Spektrums ermittelt. Bei der blauen Kurve fehlt der Peak von Chrom im Spektrum bei der Wellenlänge 309.512 nm. Bei einer Auflösung von 0,1 nm werden zwei Peaks im Spektrum erkannt. Wegen des großen Fehlers ist eine Unterscheidung zwischen den Elementen nicht mehr möglich. Weiterhin sind die Lage und die Höhe der Peaks bei geringem Auflösungsvermögen stark vom Anfangspunkt abhängig.

Mit geringeren spektralen Auflösungsvermögen oder größerer Auflösung können weniger Elemente erkannt werden, was das qualitative und quantitative Messverfahren stört und wird ein anderes Spektrum durch die Verschiebung des Anfangspunktes erhalten. Mit großem Messfehler kann der Peak kein Element zugeordnet werden. Daher ist nur ein spektrales hochauflösendes Spektrometer für das LIBS-Verfahren geeignet. Molybdän, Chrom und Nickel sind sehr häufige enthaltene Elemente von Edelstahl. Für die Eisen-Analyse muss die Auflösung ≤ 20 pm sein und der spektrale Messbereich sollte 200 bis 500 nm betragen.

2.6 LIBS in Bohrung

Eine Metallfolie wird zuerst in Kamm-Struktur gebohrt. Durch die Verwendung optisches transparentes Material auf den beiden Seiten der Metallfolie wird das laserinduzierte Plasma

gleichartig wie in L öchern entstehen (siehe Bild.2.21). Der Laserstrahl mit einer Pulsdauer von 5-9 ns und einem Strahldurchmesser von 15 μm wird in die L öcher fokussiert. Dann kann die Expansion des Plasmas durch das transparente Material mit Hilfe einer High-Speed-Kamera mit einer zeitlichen Auflösung von 1 ns detektiert (Bild.2.22 links).

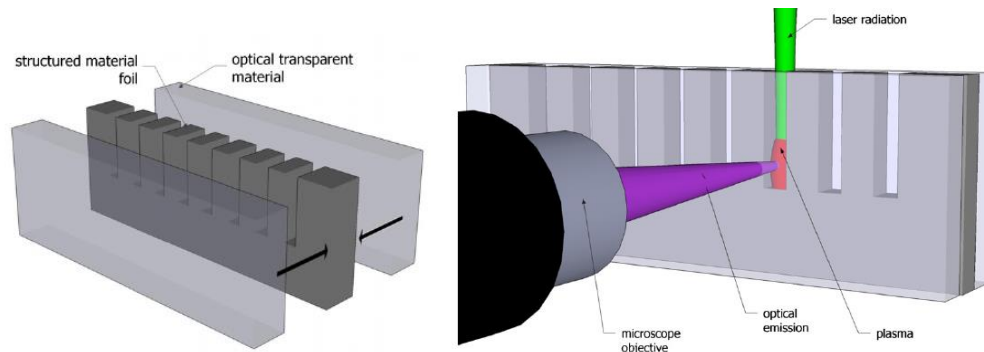


Bild.2.21 Schema der Detektion des laserinduzierten Plasmas innerhalb der L öcher [19]

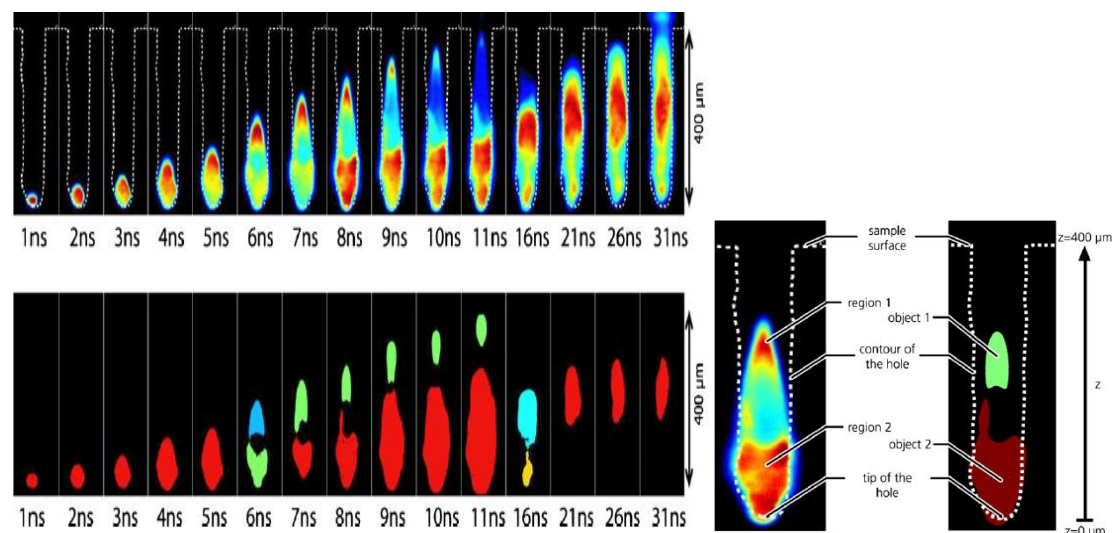


Bild.2.22 typische Struktur des Plasmas innerhalb der L öcher (oben), detektierte Grafik (unten) [19]

Die Region 1 expandiert mit einer Geschwindigkeit von 32 km/s und so schnell wie die Schock-Welle. Die Region 2 expandiert langsam mit einer Geschwindigkeit von 11 km/s. Wegen der unterschiedlichen Geschwindigkeiten wird das gesamte Plasma in zwei Regionen aufgeteilt (Bild.2.22 rechts). Die Region 1 emittiert wesentlich die kontinuierliche Strahlung, die wird zuerst vom Spektrometer detektiert und die diskrete Strahlung wird von der Region 2 emittiert. Bei einer Lochtiefe von 400 μm verlässt der Region 1 des Plasmas nach ca. 30 ns das Loch, die Region 2 füllt im Loch vollständig aus [19].

Die Temperatur und Teilchendichten nehmen stark durch die Bestrahlung zu. Wegen der Expansion des Plasmas nach dem Laserpuls nehmen das Volumen zu und die Temperatur ab. In erste Näherung einer adiabatischen Expansion werden die Veränderung der Temperatur und des Volumens durch folgende Formel berechnet [17]:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\chi-1} \quad \text{Gl.2.29}$$

wobei T_1 , V_1 und T_2 , V_2 die Temperatur und Volumen des Plasmas in Zeit t_1 und t_2 sind und χ die adiabatische Koeffizient beim monoatomaren Gas von 1,67 ist. Das Wachstum des Volumens wird durch die Multiplikation der Expansionsgeschwindigkeit von Region 1 und der Fläche des Loches bestimmt. z. B. mit einer Vergrößerung des Volumens mit einem Faktor von 3 kühlt sich das Plasma auf $0,5 \cdot T_1$ ab. Der Druck in den Löchern wird mit einer Hilfe von thermodynamischem Gleichgewicht berechnet:

$$p \cdot V = n_x \cdot R \cdot T \quad \text{Gl.2.30}$$

wobei $R = 8,314 \text{ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ die universelle Gaskonstante ist und n_x die Stoffmenge der Elemente x ist. Entsprechend der Bspiegel nimmt der Druck nach dem Laserpuls deutlich auf $\frac{1}{6} \cdot p_1$ ab.

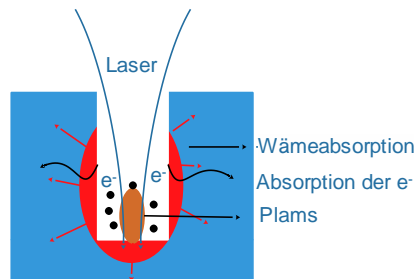


Bild.2.23 Schematische LIPS in Bohrungen

Das induzierte Plasma wechselwirkt mit der Wand des Loches, z. B. die emittierten Elektronen und Photonen werden von der Wand absorbiert und in Wärme umgewandelt. Daher sind die Eigenschaften des Plasmas unterschiedlich zum „freien“ Plasma auf einer Oberfläche.

2.7 Quantitative Elementanalyse mittels LIBS

Ziel der quantitativen Elementanalyse ist die Bestimmung der Konzentration eines Stoffes in einer Probe. Die Intensitäten der detektierten Emissionslinien sind die üblichen Messdaten für Quantitative Analyse in LIBS.

Die Plasmamparameter Elektronentemperatur und Elektronendichte werden von der Laser-Material-Wechselwirkung bestimmt. Die Wechselwirkungen zwischen Laser und Probe sind nicht vorhersehbar, wegen der Unterschiede in der Oberflächenabsorptionsgrad, Reflexionsgrad, Wärmeleitfähigkeit bzw. in der Umgebung (Druck, Temperatur). Eine nicht stabile Laserquelle und Wechselwirkung von Laser und Luft beeinflussen ebenso die Plasmamparameter [3, 12, 15].

Im Moment existiert noch keine generell anerkannte Methode zur quantitativen Analyse von Hauptbestandteilen der Probe mit LIBS. Die bisher am häufigsten verwendet quantitative Methode ist das Kalibrierungsverfahren, den Zusammenhang zwischen der Intensität der

Emissionslinien und der Teilchendichte der Stoffe in Plasma schreibt. Die Elementkonzentration im Plasma und in der untersuchten Probe ist gleichen. Die Kalibrierfunktion oder Kalibrierkurve werden durch die Intensitäten eines Stoffs mit verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Die Intensitäten der Emissionslinien ist proportional zur Dichte des Elements im Plasma und wird durch folgenden Zusammenhang beschrieben:

$$I_k = G_k(N_j, P_{laser}, t_{Messung}, \Delta t_{Messung}, F_{Optik}) \cdot n_k \quad \text{Gl.2.31}$$

wobei G_k ist eine Gesamtfunktion, der alle die Intensität beeinflussende Parameter enthält:

- Detektor N_j
- Laserstrahlung P_{laser} (Leistungsdichte, Leistungsverteilung, Pulsdauer, Pulsform, Wellenlänge)
- Zeitverzögerung $\Delta t_{Messung}$, Integrationsfenster $t_{Messung}$
- Optische Brennweite F_{Optik}

Mit dem Kalibrierungsverfahren müssen die Messungen möglichst unter gleichen Untersuchungsbedingungen durchgeführt werden. Die Wachstumskurve (Steigung) der Intensitäten mit zunehmender Konzentration der Stoffe ist aufgrund von Matrixeffekten, Selbstabsorption, und Sättigungseffekten nicht linear. Die Matrixeffekte beschreiben die Abhängigkeit der gemessenen Intensität eines Elementes von der Konzentration aller in der Probe enthaltenen Elemente [15]. D. h. die zur Kalibrierung verwendeten Referenzmaterialien müssen eine ähnliche Zusammensetzung haben, wie die zu untersuchenden Proben. Wegen der hohen Teilchendichte im Plasma gibt es die Wahrscheinlichkeit, dass die Emissionsstrahlungen von innen angeregten Atome oder Moleküle (heißer) durch die außerhalb liegenden Partikel (kälter) absorbiert werden (Selbstabsorption [3]). Das Phänomen der Selbstabsorption führt zu einer gekrümmten Kalibrierungskurve und Messfehler. Es ist sinnvoll ein optisches dünnes Plasma zu messen.

Ciucci (calibration-free LIBS, CF-LIBS) gibt eine andere quantitative LIBS-Analyse an, bei der keine Referenzmaterialien notwendig sind. [3, 15]. Das Verfahren wird in einem optischen dünnen Plasma und einer stöchiometrischen Ablation vorausgesetzt. Beim Verfahren benötigt es mindestens zwei Emissionslinien und deren Spezies zur Berechnung der Elektronentemperatur mittels Boltzmann-Gleichung. Durch Normierung und Verwendung von spektroskopischen Parametern können die Konzentrationen der Emissionslinien bestimmt werden.

3 Grundkomponenten des LIBS Aufbaus

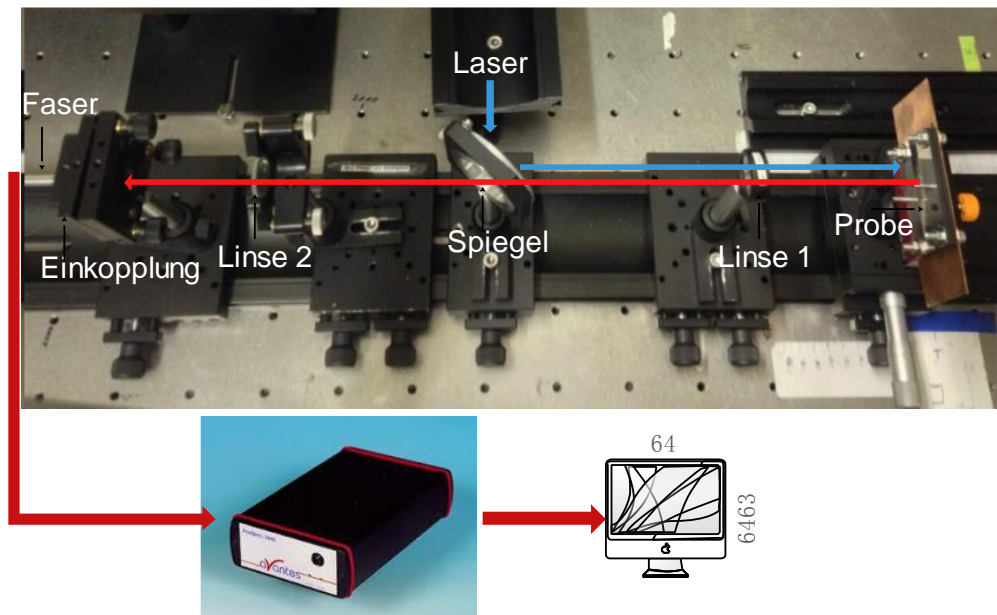


Bild.3.1 Aufbau der Messung des LIBS

Der Laserstrahl wird nach einem Spiegel reflektiert, der nur im Bereich 1064 nm einen hohen Reflexionsgrad (ca. 100 %) und in sichtbaren und IR Bereich nur wenig Reflexion hat. Der Strahl wird nach der Linse 1 $f_1 = 100$ mm auf die Probe fokussiert. Mit entsprechend hoher Intensität erzeugt der Laserstrahl ein Plasma, das im Fokuspunkt der Linse L1 liegt. Die emittierende Strahlung des Plasmas breitet sich von der Probe kommend nach der Linse L1 parallel zum Spiegel aus. Wegen der geringen Reflexion des Spiegels im sichtbaren Spektralbereich passiert die Strahlung den Spiegel. Der Strahl wird nach Linse 2 in eine Faser fokussiert und eingekoppelt. Die kontinuierliche und elementspezifische Strahlung wird vom Spektrometer detektiert und analysiert.

3.1 Laserquelle

Die heute am häufigsten verwendeten Laser für LIBS sind die Nd:YAG-Laser. Die Nd:YAG Laser sind Vierniveausysteme und emittieren meist infrarote Strahlung mit der Wellenlänge 1064 nm. Durch einen Güteschalter (Q-Switch) kann eine Strahlung mit kurzer Pulsdauer in 10 ns erzeugt werden sowie eine starke Pulsleistung und Pulsenergie erreichen. Um die kritische Intensität zu erreichen und ein Plasma auf den Grund durch die Löcher zu erzeugen, wird der Laserstrahl fokussiert. Der wesentliche Vorteil gegenüber anderen Lasern ist die hohe Stabilität.

3.2 Gestaltung der Messproben

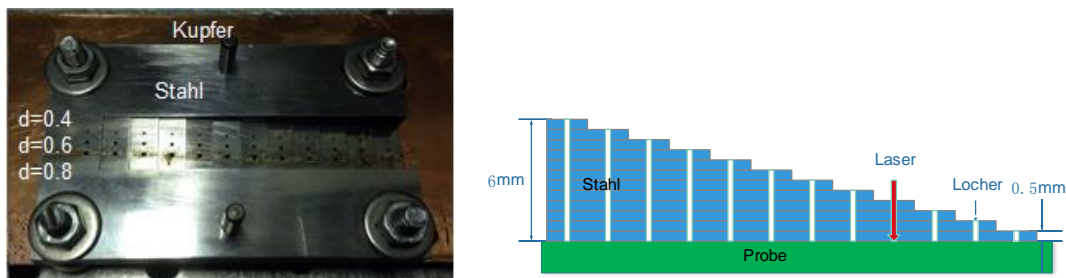


Bild.3.2 Aufbau der Löcher mit verschiedenen Durchmessern und Bohrlochtiefe (links), Querschnitt des Aufbaus (rechts)

Um die Messung der Schweißtiefe des Materials mit Laserstrahl zu simulieren, wird das Spektrum des Plasmas in unterschiedlicher Bohrlochtiefe und Lochdurchmesser analysiert. Der Halter ist, wie Bild.3.2 dargestellt, aufgebaut. Die Löcher wurden mechanisch gebohrt. Es wurden 3 verschiedene Löcher (Durchmesser 0,8 mm/ 0,6 mm/ 0,4 mm) mit verschiedenen Bohrlochtiefen (0,5 mm bis 6 mm, in der Abstufung von 0,5 mm) eingebracht. Zuerst wird der Laserstrahl durch die Löcher ohne die Probe durchgeführt. Durch eine Positionierung des Lochhalters und die Messung der Laserleistung kann der Laserstrahl exakt in die Mitte der Löcher positioniert werden. Danach wurde eine Probe hinter den Löchern positioniert und ein Plasma auf die Oberfläche der Probe erzeugen zu können. Dabei hatte eine Lochreihe verschiedene Lochtiefe einen konstanten Durchmesser. Die Probe befand sich im Fokusspunkt der Laserstrahlung.

4 Versuchsdurchführung

4.1 Messung der Strahlprofile

4.1.1 Messung der Rohstrahl

Wegen der hohen Intensität darf ein gepulster Laserstrahl nicht direkt auf die CCD-Kamera fokussiert werden. Der Laserstrahl wird zuerst von einem HR (hohe Reflexionsgrad) Spiegel reflektiert, der reflektierte Strahl wird absorbiert, d. h. nur ein geringer Anteil der Laserstrahlung kann den Spiegel passieren und wird von CCD-Kamera detektiert. Es wird noch ein Longpass-Filter benötigt, damit der Einfluss der Umgebungslichte vermieden wird.

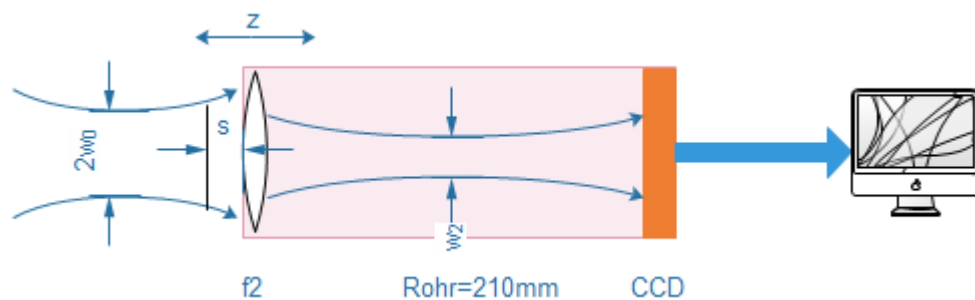


Bild.4.1 Messung des Rohstrahls ohne Linse

Tabelle.4.1 Verfügbare Kameraoptiken mit resultierenden Abbildungsmaßstab

| Optik Brennweite f_2 (mm) | Linsenapertur d (mm) | Bildweite s_b (mm) | Gegenstandsweite s_g (mm) | Abbildungsmaßstab β |
|--------------------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| 10 | 8 | 210 | 10,5 | 20 |
| 30 | 14 | 210 | 35 | 6 |

In einem Rohr wird eine Linse f_2 und eine CCD-Kamera gehalten. Der Laserstrahl an der Gegenstandsweite vor dem Rohr wird auf die CCD-Kamera mit dem Abbildungsmaßstab abgebildet. Mit einem Messbereich von 640×480 Pixel und jede Pixel mit der Größe von $2,2 \mu\text{m}$ der CCD-Kamera kann die Intensität des Strahls aufnehmen. Die Intensitätsverteilung (Bild.4.2) wird in das Matlab-Programm eingelesen und in 3D berechnet. Mit Hilfe der Intensitätsmaximum und 86% der Leistung wird der Strahlradius berechnet.

$$I(r) = I_{\max} \cdot e^{-2 \cdot \left(\frac{r}{r_0}\right)^2} \quad \text{Gl.4.1}$$

Wobei I_{\max} : Intensitätsmaximum (bei $r = 0$)

r_0 : Strahlradius bei 86,5% Leistungseinschluss

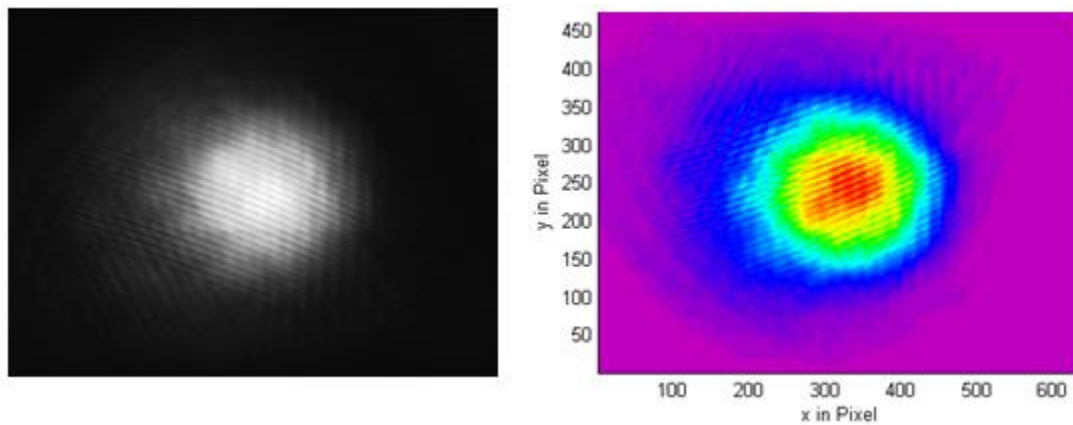


Bild.4.2 Intensität des Strahls auf CCD-Kamera

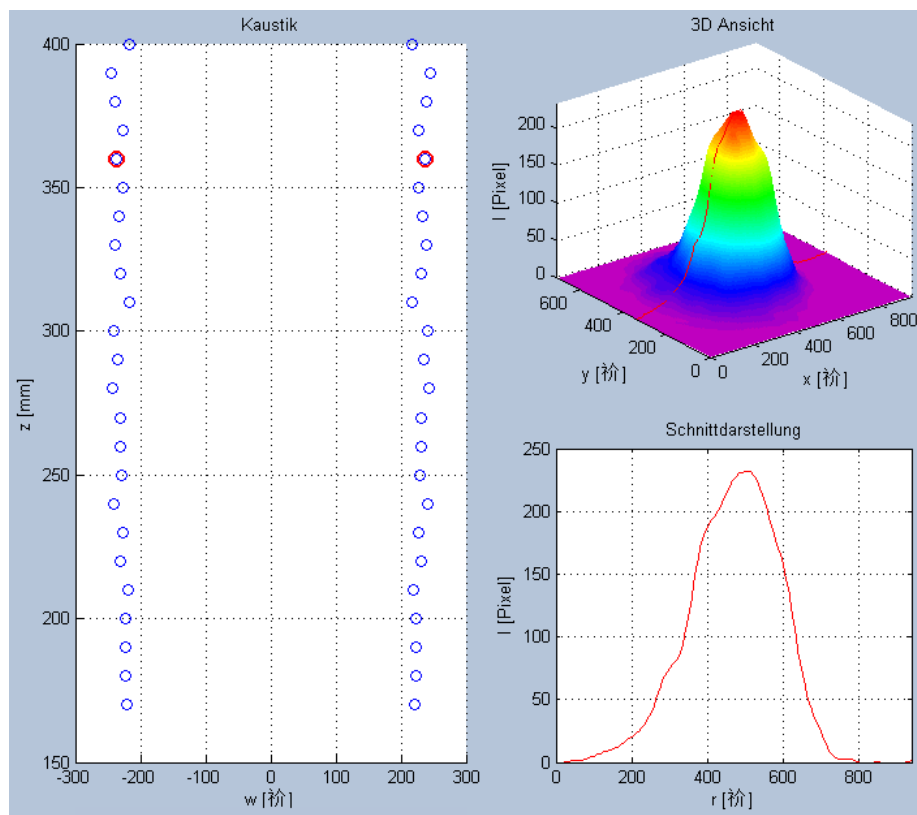


Bild.4.3 Profil des Rohstrahls, Intensitäts-Verteilung in 3D und Querschnitt in x-Richtung

Der Strahlradius wurde in x- und y-Richtung gemessen und ein effizienter Strahlradius ermittelt. Nach dem Abbildungsmaßstab kann der Strahlradius von der Gegenstandsebene bestimmt werden. Um den Rohstrahl in mehreren Ebenen zu vermessen, wurde das Rohr in 10 mm-Schritten in z-Richtung bewegt. Das Profil des Rohstrahls in mehreren Ebenen wird in Bild.4.3 gezeichnet. Durch die Messdaten kann festgestellt werden, dass der Rohstrahl ein nahezu Parallelstrahl ist. Der Mittelwert des Radius in x-Richtung ist $234,16 \mu\text{m}$ und in y-Richtung ist $192,14 \mu\text{m}$, d. h. der Rohstrahl ist nicht symmetrisch, sondern hat eine elliptische Form.

4.1.2 Messung der Strahlprofile nach der Linse ($f = 100 \text{ mm}$)

Um ein starkes Plasma auf der Probe zu erzeugen, soll die Probe in diese Tailenposition liegen. Die Messung des Strahlprofils wird nach einer Linse $f_1 = 100 \text{ mm}$ wiederholt. Dabei wird das Rohr jeweils um 1 mm Schritte in z -Richtung bewegt. Um die Strahlkaustik genauer zu beschreiben, werden mehrere Messdaten hinter und vor von der Tailenposition benötigt.

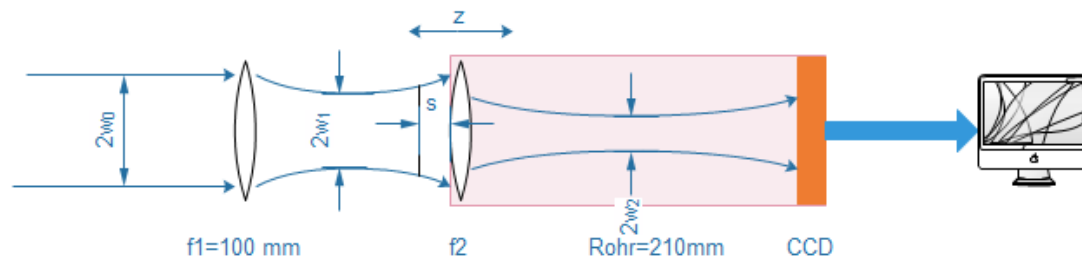


Bild.4.4 Vermessung des Strahlprofils nach Linse ($f_1 = 100 \text{ mm}$)

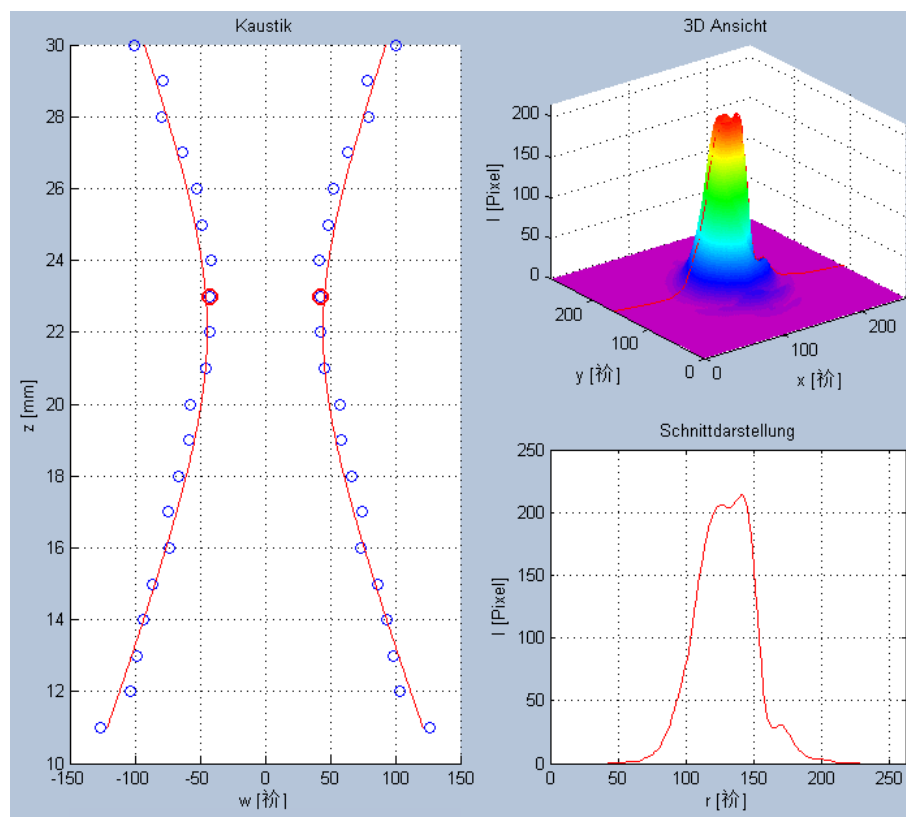


Bild.4.5 Kauistik des Strahls, Intensität in 3D und Querschnitt in x-Richtung

Tabelle.4.2 Messdaten des Strahlprofils

| | r_0 μm | M^2 | Z_R mm | SPP | Divergenz θ° |
|--------------|------------------------|-------|----------------------|-------|-----------------------------|
| Mittelwert | 48,91 | 1,222 | 5,78 | 0,414 | 0,485 |
| x-Hauptachse | 44,49 | 1,343 | 4,351 | 0,455 | 0,586 |
| y-Hauptachse | 53,77 | 1,112 | 7,678 | 0,377 | 0,401 |

Mit der Kaustik des Strahls in Bild.4.5 werden die Parameter vom Laserstrahl bestimmt. Das Strahlprofil neben der Tailenposition ist in guter Näherung der Hyperbel. Das Tailenradius in x-Achse 44,49 μm ist kleiner als in y-Achse 53,77 μm . Mit dem Mittelwert des Tailenradius $r_0 \approx 50 \mu\text{m}$ ist der Laserstrahl nach der Linse auch nicht symmetrisch, sondern hat eine elliptische Form. Die Intensität des Strahls in Tailenposition ist nicht so perfekt wie eine Gaußverteilung, weil die detektierte maximale Intensität von der CCD-Kamera begrenzt wird. Die Intensität des Strahls vor und nach der Tailenposition in guter Näherung eine Gaußverteilung. Aus der Bild- und Gegenstandsweite kann die Tailenposition nach der Linse bestimmt werden.

4.1.3 Zusammenfassung

Die Messung der Mittleren Leistung betrug 100 mW, die Pulsdauer 10 ns und die Pulswiederholfrequenz 10 Hz der Laserstrahlung. Die Pulsspitzenintensität nach Linse mit Brennweite $f = 100\text{mm}$ kann berechnet werden mit:

| | |
|-----------------------|--|
| Pulswiederholfrequenz | $f = 10 \text{ Hz}$ |
| Pulsdauer | $\tau_H = 10 \text{ ns}$ |
| Mittlere Leistung | $P_m = E_{plus} \cdot f = 100 \text{ mW}$ |
| Pulsenergie | $E_{plus} = 10 \text{ mJ}$ |
| Pulsspitzenleistung | $P_{max} = \frac{E_m}{\tau} = 1 \cdot 10^6 \text{ W}$ |
| Pulsspitzenintensität | $I_{max} = \frac{2 P_{max}}{\pi r_0^2} = 2,5 \cdot 10^{10} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ |

Ist die Pulsspitzenintensität größer als die Schwellintensität, dann kann sicher ein Plasma nach der Linse $f = 100 \text{ mm}$ auf der Probeoberfläche erzeugt werden.

Mit dem Tailenradius $r_0 \approx 50 \mu\text{m}$ und der Rayleigh-Länge $z_R \approx 5 \text{ mm}$ kann der Strahlradius in z-Richtung durch die folgende Formel berechnet werden:

$$r(z) = r_0 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_R^2}} \quad \text{Gl.4.2}$$

Die Löcher haben eine maximale Lochtiefe von 6 mm und der Strahlradius entlang der Laserstrahlachse in $z = 6 \text{ mm}$ ist $r(z = 6) \approx 80 \mu\text{m}$. Die Durchmesser der Löcher ist mit 0,8 mm/ 0,6 mm/ 0,4 mm deutlich größer als 160 μm , daher ist die Linse $f_1 = 100 \text{ mm}$ für Fokussierung in der Löcher einsetzbar und es wird keine Leistung des Laserstrahl vom Rand des Loches absorbiert.

4.2 Messung des Spektrums durch EPP2000 UNV-SR7

Das Spektrometer EPP2000 UNV-SR7 wird durch den Monochromator Czerny-Turner und eine CCD-Kamera mit 2048 Pixeln aufgebaut. Wegen des großen spektralen Messbereichs von 200 bis 1100 nm werden die Strahlungen von UV bis NIR detektiert. Mit seinem geringen Auflösungsvermögen hat das EPP2000 die Auflösung von 0,5 nm.



| | |
|--|----------------|
| Monochromator | Czerny-Turner |
| Messbereich (nm) | 200-1100 |
| Auflösungsvermögen ($\lambda/\Delta\lambda$) | 300 |
| CCD pixel | 2048 |
| Auflösung (nm) | 0,5 |
| Integrationszeit | 1 ms bis 1 min |

Bild.4.6 Spektrometer EPP2000 UNV-SR7 und typische Parameter [24]

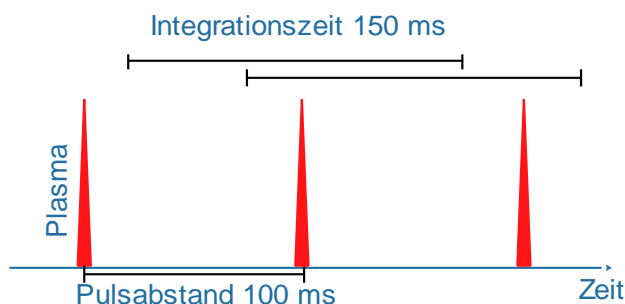


Bild.4.7 Schematische Detektion des Spektrometers

Die Integrationszeit von 1 ms bis 1 min ist viel größer als die optimale Verzögerungszeit im Bereich von 100 ns bis 1 μ s, daher ist es unmöglich, das Signal-Rauschen-Verhältnis zu erhöhen. Die gesamten Strahlungen (kontinuierliche- und diskrete-Strahlungen) des Plasmas werden gleichzeitig detektiert. Das EPP2000 hat keine Synchronisationsmöglichkeit, daher erkennt der CCD-Detektor nicht, wann der Laserstrahl und die Strahlungen vom Plasma kommen. Mit der Pulswiederholfrequenz von 10 Hz der Laserstrahlung beträgt der Pulsabstand 100 ms. Bild.4.7 zeigt die Detektion des Spektrometers bei einer Integrationszeit beispielsweise von 150 ms mit unterschiedlichen Startpunkten der Messung, daher können ein oder zwei Plasmen detektiert werden. Die detektierte Intensität im Spektrum wird durch die Strahlung von mehr Pulszahl addiert. z. B. mit einer Integrationszeit von 100 ms hat das Spektrometer die größte Möglichkeit genau ein Plasma zu detektieren. Spektrum soll immer mit gleicher Pulszahl aufgenommen werden, damit es keine großen Schwankungen gibt.

4.2.1 Bestimmung der angeregten Elemente

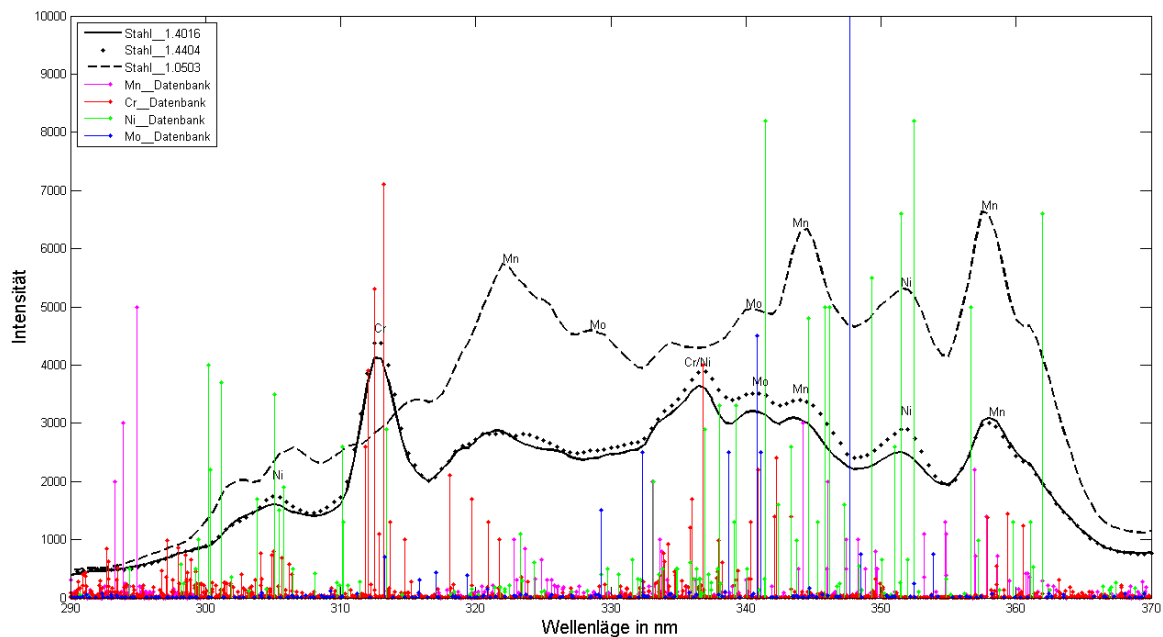


Bild.4.8 Bestimmung der angeregten Elemente mit Hilfe der NIST-Datenbank

Tabelle.4.3 Zusammensetzung der Stähle 1.4016, 1.4404 und 1.0503

| Werkstoff | Werkstoff-nummer | C % | Si % | P % | S % | Mn % | Cr % | Mo % | Ni % |
|---------------------|------------------|--------|---------|--------|--------|---------|-----------|---------|-----------|
| X6Cr17 | 1.4016 | <0,08 | <1,0 | <0,04 | <0,03 | <1,0 | 16,0-18,0 | | |
| X2CrNiMo 17-12-2 | 1.4404 | <0,03 | <1,0 | <0,045 | <0,015 | <2,0 | 16,5-18,5 | 2,0-2,5 | 10,0-13,0 |
| C45 | 1.0503 | <0,5 | <0,4 | <0,045 | <0,045 | 0,5-0,8 | <0,4 | <1,0 | <0,4 |

Wie vorne beschrieben, kann der Detektor mit geringem spektralem Auflösungsvermögen die eng beieinanderliegenden Emissionslinien nicht auflösen. Die dargestellten spektralen Linien sind die theoretischen Emissionslinien aus der „NIST-Datenbank“ von angeregtem Chrom, Nickel, Mangan und Molybdän. Die Linienhöhen sind die relative Intensitäten der Emissionslinien und werden als die Übergangswahrscheinlichkeit der Emission zwischen 2 Energiezustände erfasst. Die spektralen Peaks werden mit den theoretischen Emissionslinien verglichen. Je höher die theoretischen Emissionslinien, die nahe der detektierten Peaks liegen, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit der Emission von diesem Element. z. B. der Peak bei der Wellenlänge 312,74 nm kann dem Element Chrom zugeordnet werden und sowie anderen Elementen.

Die Kurven von Stahl 1.4016 und 1.4404 sind nahezu gleich, trotz des Unterschieds der Konzentration von Nickel und Molybdän. Wegen der geringen Konzentration und der Emission von Chrom hat das Spektrum von Stahl 1.0503 keine Peaks bei der Wellenlänge 312 nm und 336 nm. Die Peaks von Mangan der 3 Stähle liegen bei den gleichen Wellenlängen. Die Peaks

von Stahl 1.4404 und 1.4016 bei der Wellenlänge 322 nm wird durch das Überlappen von Emissionslinien der Mangan und Nickel verbreitert und verschoben. Andere Peaks liegen bei der gleichen Wellenlänge wie Stahl 1.4016 und 1.4404.

Durch die nahezu gleichen Kurven von den Stählen 1.4404 und 1.4016 kann das Spektrometer mit einer Auflösung von 0,5 nm die 2 Stähle nicht unterschieden werden. Durch die Peaks von Chrom bei der Wellenlänge 312,74 nm kann der Stahl 1.0503 von Stahl 1.4404 und 1.4016 unterschieden werden.

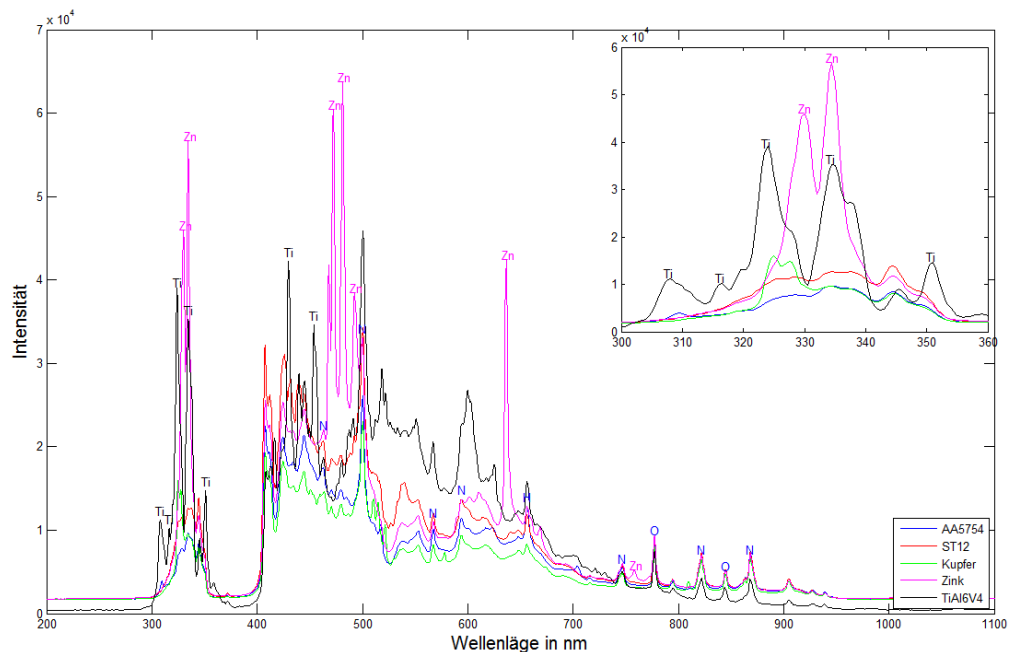


Bild.4.9 Spektren mit EPP2000 für verschiedene Metalle an Luft: AA5754, ST12, Kupfer, TiAl6V4 und mit Zink beschichtete Stahl

Das Bild zeigt die Spektren von 5 verschiedenen Proben bei gleichen Versuchsbedingungen. Bei den Spektren fehlt das Signal im Bereich von 350 bis 400 nm. Der Grund für den Verlauf wird im nächsten Kapitel analysiert. Jedes Spektrum zeigt die Peaks der Elemente in der Luft. Es sind nur die Peaks von Zink und Titan von den Proben zu bestimmen und keine Peaks von Eisen, Kupfer und Aluminium zu finden. Die Spektren von ST12, Kupfer und AA5754 mit der Auflösung von 0,5 nm haben nahezu keine Unterschiede. Die Messproben sind bei einer Auflösung von 0,5 nm qualitativ und quantitativ nicht zu analysieren.

4.2.2 Messung des Spektrums mit verschiedene Spiegeln

Der Laserstrahl wird durch Spiegel reflektiert und anschließend auf die Probe fokussiert. Nach der Erzeugung des Plasmas wird die emittierte Strahlung von angeregten Atomen nach dem optischen System in eine Faser eingekoppelt und detektiert. Für die qualitative und quantitative Analyse

mittels LIBS muss die Emissionsstrahlung aller angeregten Atome vollständig von der CCD-Kamera detektiert werden.

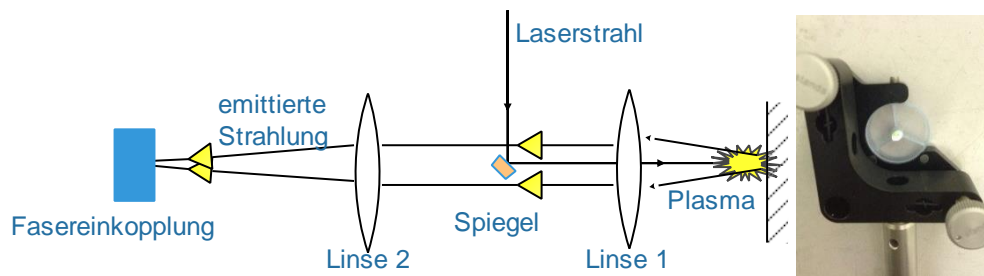


Bild.4.10 Laserstrahl und Plasmastrahl mit kleinem dielektrischem Spiegel (links), Halter des kleinen dielektrischen Spiegels (rechts)

Es werden 3 unterschiedliche Spiegel eingesetzt und die Spektren nach dem optischen System untersucht und verglichen.

- **Spiegel:1:**
Hat einen hohen Reflexionsgrad (fast 100 %) bei der Wellenlänge 1064 nm und ist transparent im sichtbaren Bereich.
- **Spiegel 2:** TFP-Dünnschicht Polarisator (45 °)
gemäß des Brewster-Winkels hat Polarisator einen hohen Reflexionsgrad bei s-polarisierten Strahl und einen hohen Transmissionsgrad bei p-polarisierten Strahl. Die Strahlung des Nd-YAG-Lasers ist polarisiert und wird durch $\lambda/2$ Plättchen in der Polarisationssebene zu s-polarisiert geändert. Die emittierte Strahlung der angeregten Atome ist unpolarisiert und hat somit einen geringen Reflexionsgrad durch Dünnschicht Polarisator.
- **Spiegel 3:** dielektrischer Spiegel mit einem Durchmesser von 4 mm.
Der Halter des dielektrischen Spiegels wird, wie oben im Bild.4.10 rechts gezeigt, aufgebaut. Der Laserstrahl wird mit dem Spiegel reflektiert und auf die Probe fokussiert. Weil der Spiegel so klein ist, wird die emittierte Strahlung des Plasmas am Spiegel vorbei über die Linse 2 in die Faser eingekoppelt und detektiert.

Es erfolgt die Messung des Plasmas mit den 3 verschiedenen Spiegeln durch das Spektrometer EPP2000 und ein Vergleich der Spektren.

Es kann festgestellt werden, dass die Spektren mit den 3 verschiedenen Spiegeln unterschiedlich sind, insbesondere im Bereich der Wellenlänge von 300 bis 400 nm. Das Spektrum mit Spiegel 1 und mit dem dielektrischen Spiegel (Spiegel 3) fängt ab 300 nm an. Mit dem Polarisator (Spiegel 2) fängt das Spektrum erst ab 410 nm an. Das Spektrum mit Spiegel 1 dämpft das Messsignal im Bereich von 350 bis 410 nm. Die Plasmastrahlung mit dem dielektrischen Spiegel 3 wird durch keinen Spiegel gestört. So sind 3 Peaks des Elements Mangan im Spektrum zu finden. Der Verlust des Signals mit dielektrischem Spiegel ist im Bereich von 370 bis 410 nm und wird von

einem optischen Glas vor der Faser beeinflusst. Nach der Auswertung des Spektrums mit Spiegel 1 ist nur ein Peak vom Element Mangan zu finden. Das Signal des Spektrums mit Spiegel 2 im Bereich von 300 bis 410 ist sehr schwach und ist nicht messbar.

Die Bestimmung der Dämpfung der Spektren mit Spiegeln 1 und 2 (Polarisator), kann durch eine Lichtquelle erfolgen, die ein kontinuierliches Spektrum im Spektralbereich von 300 bis 1000 nm hat. Dazu wurde Sonnenlicht als Lichtquelle eingesetzt und die detektierenden Spektren mit und ohne Spiegel verglichen.

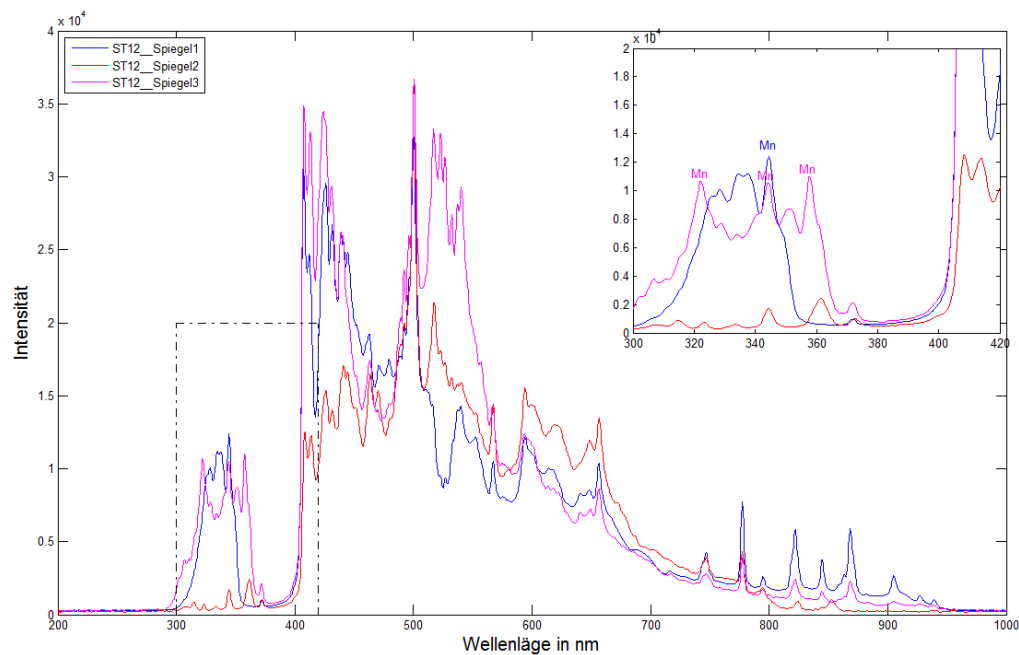


Bild.4.11 Spektren von ST12 mit 3 verschiedenen Spiegeln durch Spektrometer EPP2000

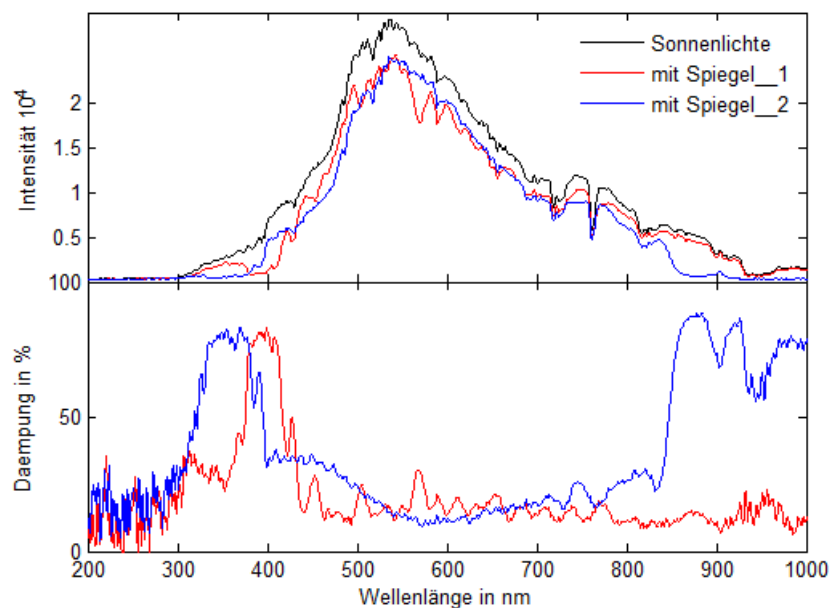


Bild.4.12 Vergleich der Spektren von Sonnenlicht mit Spiegel 1 und 2

Das Spektrum des Sonnenlichtes (ohne optisches System) ist ein Signal im Bereich von 300 bis 400 nm zu sehen. Es zeigt sich, dass im Spektrum mit Spiegel 1 der Bereich ab 350 bis 400 nm

fehlt. Die Dämpfung des optischen Systems (370 bis 410 nm) ist so hoch, dass keine Strahlungen des Plasmas von 350 bis 410 nm zu finden ist. Im Spektrum mit Polarisator fehlt der Spektralbereich ab 300 bis 400 nm vollständig, d.h. das Signal mit Polarisator fängt erst ab 410 nm an.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Strahlungen des Plasmas werden nicht nur vom Spiegel gedämpft, sondern auch vom optischen System (hier Linse 1 und 2). Durch das optische System können nicht vollständige Signale der emittierenden Strahlungen des Plasmas detektiert werden. Aus der Datenbank können die Emissionslinien der Metalle, die im Bereich 300 bis 500 nm liegen, bestimmt werden, somit kann die Dämpfung des Signals durch den Spiegel nicht vernachlässigt werden.

Um die Messproben qualitativ und quantitativ zu analysieren, muss die Dämpfungen von Spiegeln und optischen System minimiert oder vermieden werden. Die Strahlungen des Plasmas sollte durch möglichst wenige Komponenten ein optisches System detektiert werden. Der Laserstrahl kann durch ein Loch des Spiegels auf die Probe fokussiert werden und die emittierte Plasma-Strahlung durch die Oberfläche dieses Spiegels reflektiert und auf ein Spektrometer detektiert werden (Bild.4.13).

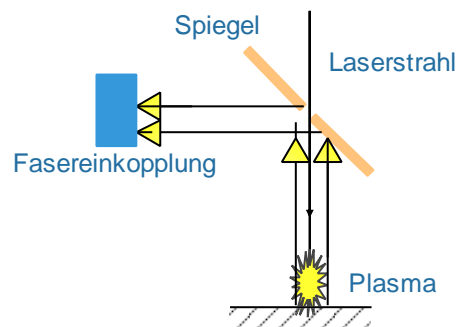


Bild.4.13 Verbesserung des optischen Systems

4.2.3 Messung des Spektrums unter verschiedenen Umgebungsgasen

Das Plasma wird in verschiedenen Umgebungsgasen (Schutzgas) erzeugt und Strahlungen des Plasmas emittiert. Dazu wird das Schutzgas Helium oder Argon in eine kleine Kammer eingefüllt und wird die vorher enthaltende Luft verdrängt. Die folgenden 2 Bilder zeigen die Unterschiede der Spektren unter verschiedenen Umgebungsgasen Luft, Argon und Helium.

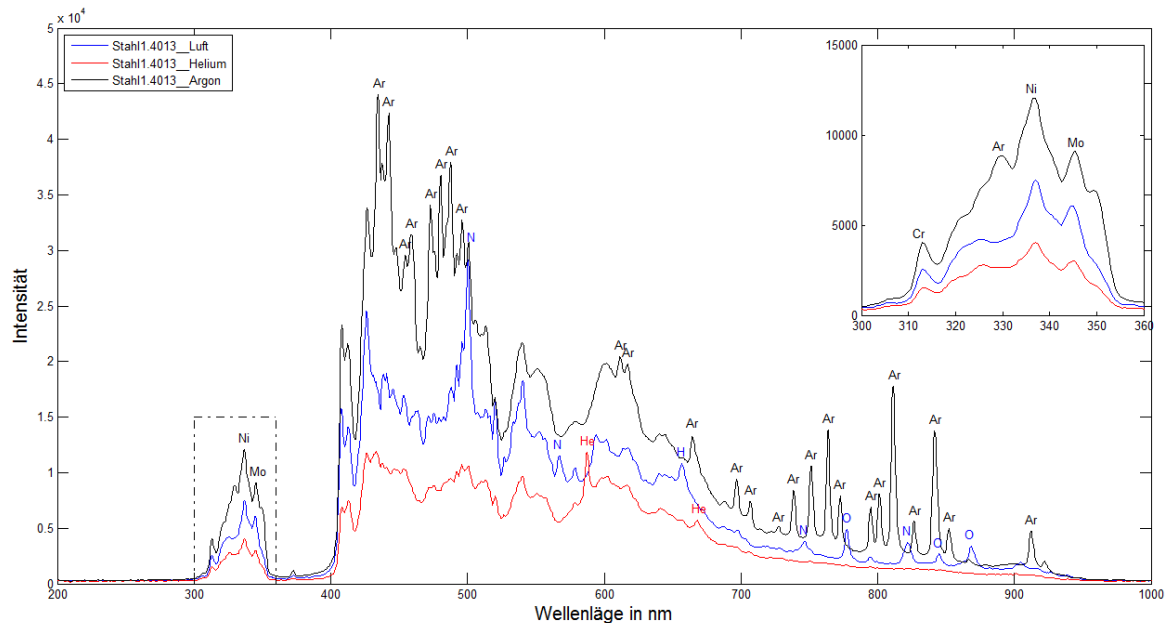


Bild.4.14 Spektren von Stahl 1.4013 durch Spektrometer EPP2000 bei verschiedenen Umgebungsgasen

Die Spektren von Stahl 1.4013 sind eindeutig unterschiedlich bei verschiedenen Umgebungsgasen. In der Auswertung können die emittierten Elemente der 3 Spektren bestimmt werden. Die Peaks der Elemente von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff werden in Schutzgas Helium und Argon unterdrückt. Das angeregte Argon emittiert viele diskrete Strahlungen und damit kann im Spektrum viele Peaks für Argon gefunden werden. Im Gegensatz gibt es nur zwei Peaks für Helium im Spektrum unter Helium. Der Einfluss von Luft kann durch Schutzgase vermieden werden, dafür wird aber der Einfluss von Schutzgasen wirksam. Die hohen Peaks von Argon können die Peaks der Probe überdecken, weil das Spektrometer ein geringes spektrales Auflösungsvermögen hat. Das Spektrum unter Helium hat keine Peaks im Bereich von 700 bis 1000 nm. Im Vergleich mit der NIST-Datenbank können die drei Peaks bei der Wellenlänge von 300 bis 350 nm den Elementen Nickel, Chrom und Molybdän zugeordnet werden.

Die gesamte Intensität des Spektrums im Argon ist deutlich größer als die in der Luft, im Gegensatz dazu ist die allgemeine Spektrallinie im Helium kleiner als die in der Luft. Die allgemeine Spektrallinie kann als die Stärke des Plasmas verstanden werden.

Bei der Versuchsdurchführung kann unter Argon-Schutzgas ein helleres Plasma beobachtet werden und es ist ein lauterer Geräusch zu hören. D. h. das Plasma wird im Argon verstärkt. Wegen der höheren Ionisierungsenergie von Helium, hat das Plasma einen geringeren Ionisationsgrad und eine geringere Elektronendichte. Das Plasma wird im Helium geschwächt und somit werden keine Peaks der Elemente von Stahl 1.4013 durch das EPP2000 bestimmt.

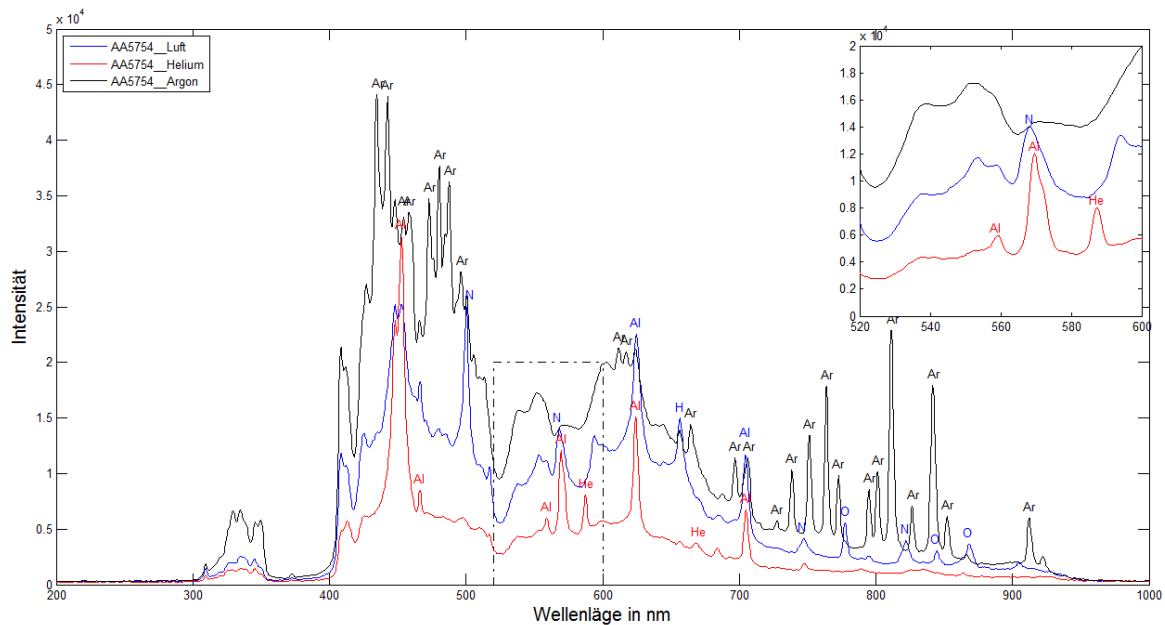


Bild.4.15 Spektren von AA5754 durch Spektrometer EPP2000 mit verschiedenen Umgebungsgasen

Wie oben geschrieben, wird das Plasma im Argon verstärkt und im Helium geschwächt. Es gibt auch viele Peaks von Argon im Spektrum und so können diese Peaks der Elemente von Probe überdecken. Es gibt ein paar Peaks von Aluminium im Spektrum bei Luft. Mit Helium werden die Peaks von Aluminium verstärkt und das Grundsignal geschwächt, d. h. mit Verwendung des Schutzgases Helium kann das Signal-Rauschen-Verhältnis von Aluminium erhöht werden. In Bild.4.15 oben rechts ist eine Vergrößerung des Spektrums im Bereich von 520 bis 600 nm dargestellt. Im Helium ist kein Peak von Stickstoff zu erkennen, dafür sind aber 2 Peaks von Aluminium zu sehen. Wegen des geringen spektralen Auflösungsvermögens (im vorhergehenden Kapitel gezeigt) werden die Peaks überlagert und eine neue gesamte Kurve gebildet.

Zusammenfassung

Mit dem Schutzgas kann der Einfluss von Luft vermieden werden. Aber Argon bringt zusätzliche unerwünschte Peaks hinzu, damit ist Argon als Schutzgas nicht nutzbar. Das Plasma wird im Argon verstärkt.

Aufgrund des geringeren Ionisationsgrades von Helium hat das Plasma im Helium eine geringere Elektronen- und Teilchendichte als in der Luft. Das Plasma wird im Helium geschwächt.

Das Spektrum von Stahl im Helium ist so schwach, dass keine Peaks der Elemente der Probe durch das EPP2000 zu finden sind. Helium kann das Signal-Rauschen-Verhältnis bei Aluminium erhöhen und somit sind mehr Peaks zu finden. Mit dem geringen Ionisationsgrad und den Emissionslinien ist Helium als Schutzgas bei Aluminium nutzbar.

4.3 Messung des Spektrums durch Spektrometer AvaSpec3648

Das Spektrometer AvaSpec3648 wird durch einen Monochromator Czerny-Turner mit einen 3648 Pixel CCD-Detektor aufgebaut. Der Strahl wird durch eine Faser eingekoppelt. In der Masterarbeit wird ein Spektrometer mit einem Messbereich von 600 bis 1100 nm, einem Auflösungsvermögen mit 600 und einer Auflösung von 0,25 nm verwendet. Die Integrationszeit der Detektion liegt im Bereich von 1 ms bis 2 min. Das AvaSpec3648 hat kein Synchronisationsmöglichkeit sowie EPP2000, daher ist es auch unmöglich, das Signal-Rauschen-Verhältnis durch die Optimierung der Zeitverzögerung und Integrationszeit zu erhöhen.



| | |
|--|----------------|
| Monochromator | Czerny-Turner |
| Spektral Bereich (nm) | 600-1100 |
| Auflösungsvermögen ($\lambda/\Delta\lambda$) | 600 |
| CCD pixel | 3648 |
| Auflösung (nm) | 0,25 |
| Integrationszeit | 1 ms bis 2 min |

Bild.4.16 Spektrometer AvaSpec3648 Fiber Optic Spectrometer und typische Parameter[25]

Bei entsprechender der Laserstrahlleistung und Integrationszeit wird ein Plasmaspektrum erzeugt. Durch das Spektrometer wird die kontinuierliche- und diskrete-Strahlungen detektiert. Es wurde an möglichst vielen Proben die gleichen Versuchsbedingungen verwendet, die erzeugten Plasmen detektiert und miteinander verglichen.

4.3.1 Ergebnis mit unterschiedlichen Materialien

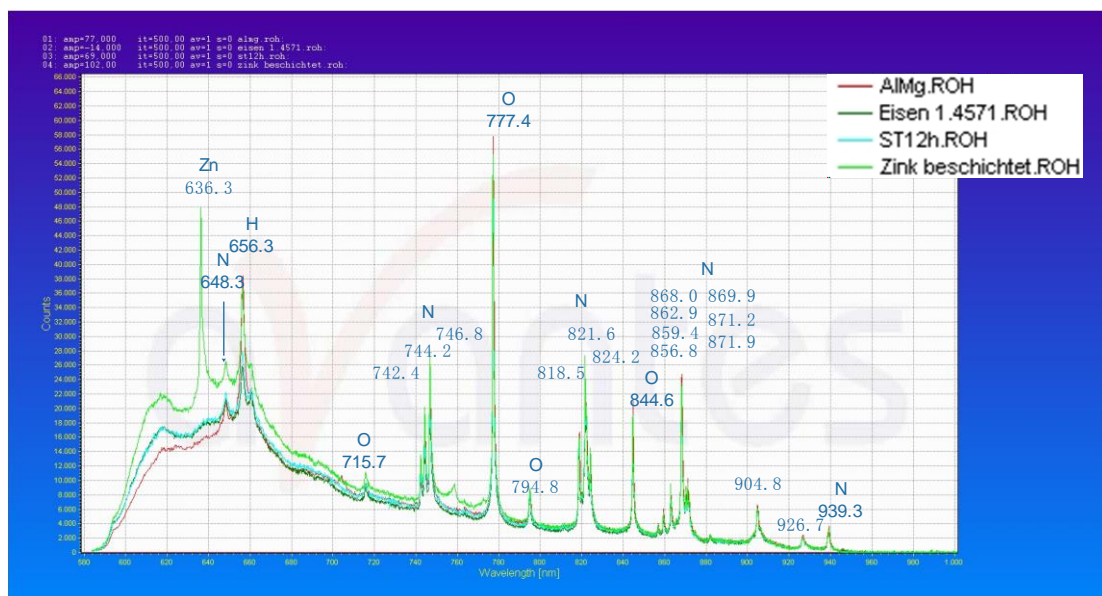


Bild.4.17 Spektrum durch AvaSpec3648 mit verschiedenen Metallen in Luft: Stahl 1.4571, AlMg, ST12 und mit Zink beschichtete Stahl

Durch Datenbank von „NIST Atomic Spectra Database“ können die emittierten Elemente von den Peaks bestimmt werden. Wegen der geringeren Auflösung von 0,25 nm des AvaSpec3648 sind die Peaks von Luft deutlich schmäler als sie vom EPP2000. z. B. im Spektrum durch EPP2000 wird nur ein Peak von Stickstoff bei der Wellenlänge 870 nm bestimmt. Andererseits hat das Spektrum durch das AvaSpec3648 fünf Peaks von 868 nm bis 872 nm.

Tabelle.4.4 Spektrallinie aus „NIST Atomic Spectra Database“

| Wellenlänge | Element | Wellenlänge | Element | Wellenlänge | Element |
|-------------|---------|-------------|---------|-------------|-----------|
| 636,27 | Zn | 794.76 | O | 868.03 | N |
| 648,27 | N | 818.49 | N | 869.90 | |
| 656,28 | H | 821.63 | | 870.33 | |
| 715,67 | O | 824.24 | | 871.17 | |
| 742,36 | N | 844.62 | O | 871.88 | unbekannt |
| 744,23 | | 856.78 | N | 904.78 | |
| 746,83 | | 859.40 | | 926.65 | unbekannt |
| 777,42 | O | 862.92 | | 939.28 | N |

Entsprechend Bild.4.17 ist zu erkennen, dass die Spektrallinie von verschiedenen Metallen keinen großen Unterschied aufweist. Die Spektren von Stahl 1.4571, AlMg und ST12 sind fast 100 % gleich, d. h. es gibt keine charakteristischen elementspezifischen Emissionslinien von den Proben.

Nur der mit Zink beschichtete Stahl hat einen anderen Peak bei der Wellenlänge von 636.3 nm im Spektrum. Das emittierte Element der Wellenlänge 636,3 nm ist Zink und die Peaks in anderen Wellenlängen sind Elemente der Luft. Im Spektrum sind keine charakteristischen Peaks von Aluminium, Magnesium und Eisen in der Messprobe zu finden. D.h. das Spektrometer AvaSpec3648 in der Luftatmosphäre kann nur das Element Zink von den Proben analysieren und charakterisieren.

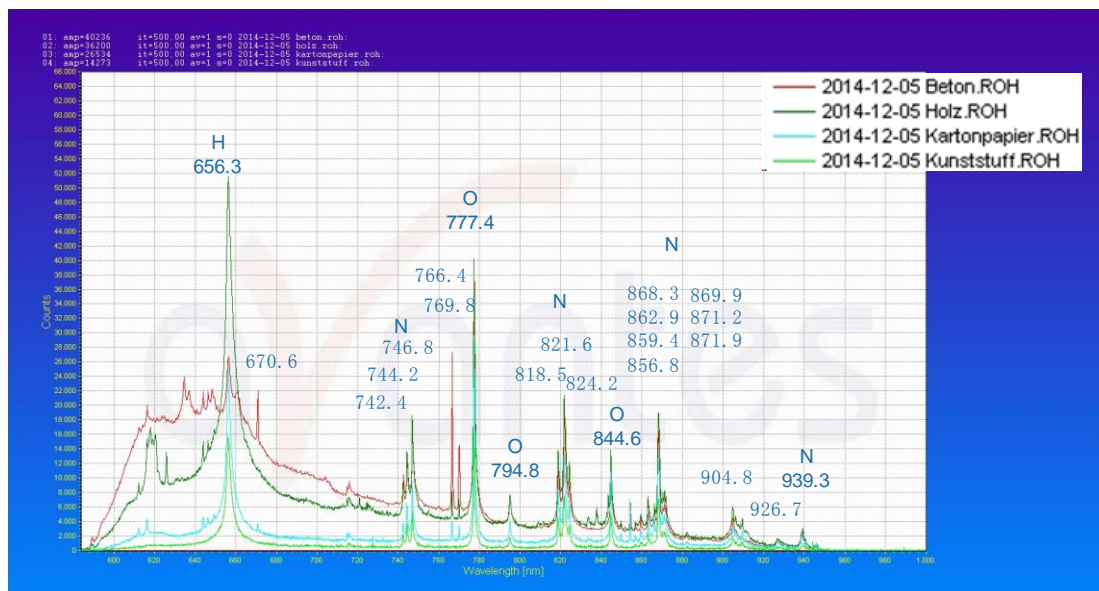


Bild.4.18 Spektrum durch AvaSpec3648 mit verschiedene Nichtmetalle in Luft: Beton, Kunststoff, Holz und Kartonpapier

Im Bild.4.18 ist zu erkennen, dass das Spektrum von Nichtmetallen auch keinen deutlichen Unterschied wie bei Metalle aufweist. Die Spitzenintensität ist bei der Wellenlänge 656,3 nm (Wasserstoff) bei Kunststoff am höchsten und deutlich höher als die von anderen Stoffen. Kunststoff ist normalerweise ein Polymer, das aus Hauptelementen, wie Kohlstoff und Wasserstoff besteht. Aber die Spitzenintensität von Kohlenstoff kann nicht im Spektrum gefunden werden, wahrscheinlich ist die Spitzenintensität so schwach, dass nicht messbar durch das AvaSpec3648 ist.

Entsprechend der NIST-Datenbank liegen befinden sich die Emissionslinien von den Metallen hauptsächlich im Bereich von 200 bis 600 nm, daher ist der Messbereich vom AvaSpec3648 nicht optimal für die Metallanalyse. Auf Grund der hohen Intensität der kontinuierlichen Emission sind die charakteristischen Peaks nicht mehr messbar. Um das Signal-Rauschen-Verhältnis zu erhöhen, wird eine Synchronisation des Spektrometers vorgeschlagen.

4.3.2 Bestimmung von LIBS in Löchern

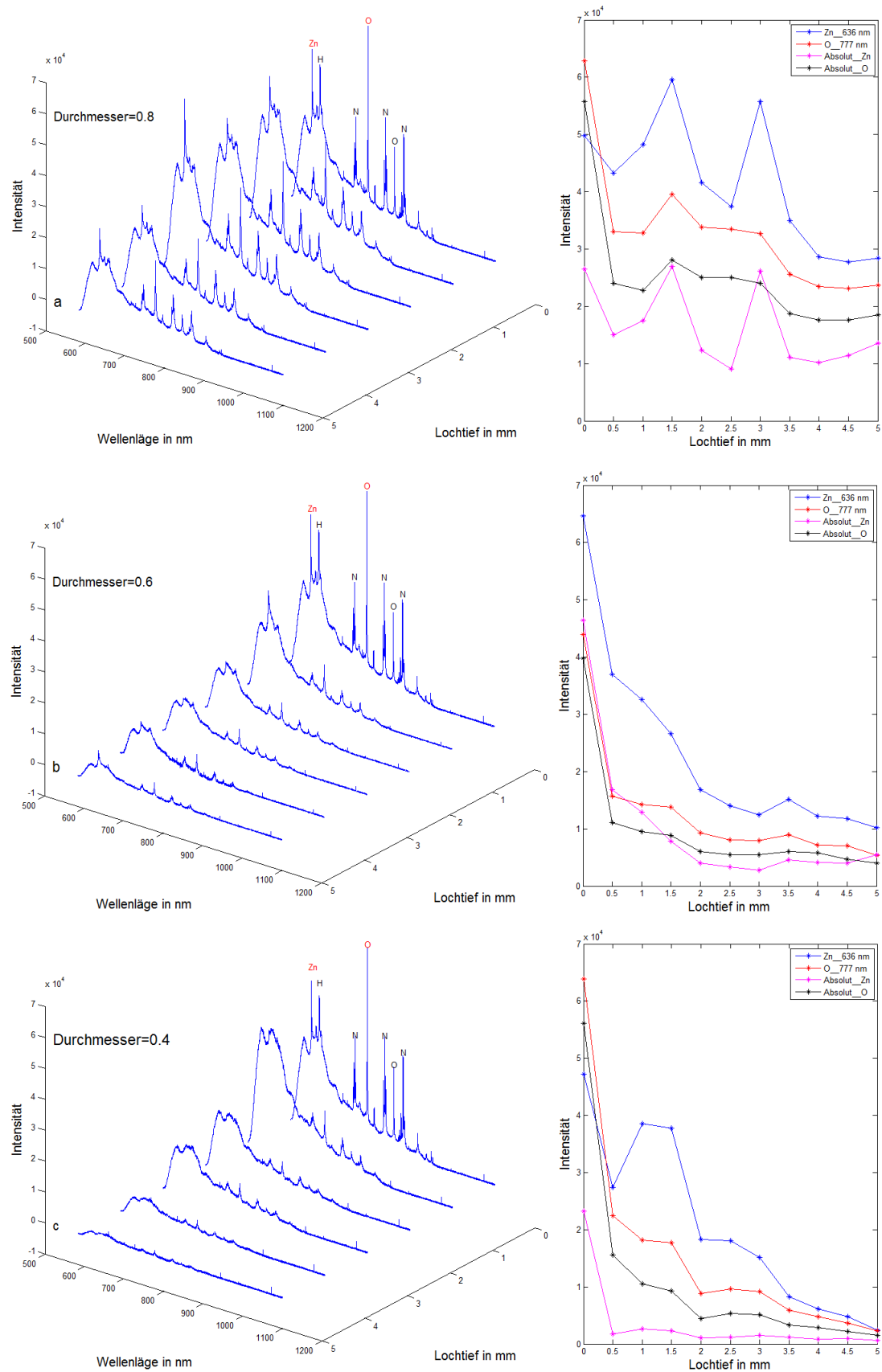


Bild.4.19 Spektren von Zink beschichteten Stahl in Löcher mit verschiedener Durchmesser

Nach der Fokussierung des Laserstrahls (Durchmesser von 100 μm) in der Mitte der Löcher bildet sich am Boden der Löcher ein Plasma. Mit dem Spektrometer EPP2000 wurden alle Strahlungen vom Plasma detektiert. In Bild.4.19 werden die Spektren mit steigender Lochtiefe von 0 bis 5 mm gezeigt. Es ist zu erkennen, dass in den Spektren beim Lochdurchmesser von 0,8 mm immer die schmale Emissionslinien von Zink und das Elemente der Luft bei jeder Lochtiefe zu finden sind. Die Kurven der Intensität der Emissionslinie von Zink bei der Wellenlänge 636,27 nm und von Sauerstoff bei der Wellenlänge 777,4 nm schwanken mit steigender Lochtiefe (Bild 4.19a, rechts). Das Grundsignal ist durch das Minimum der Intensität neben den Peaks definiert und beschreibt die kontinuierliche Emission. Die Differenz von Spitzenintensität und Grundsignal wird als absolute Intensität (Bild.4.20) erfasst. Die Kurven der Spitzenintensitäten von Zink und Sauerstoff sind parallel zu den Kurven der absoluten Intensitäten. Die Plasmen mit der Lochtiefe von 1,5 und 3 mm werden verstärkt und mehr Strahlung emittiert.

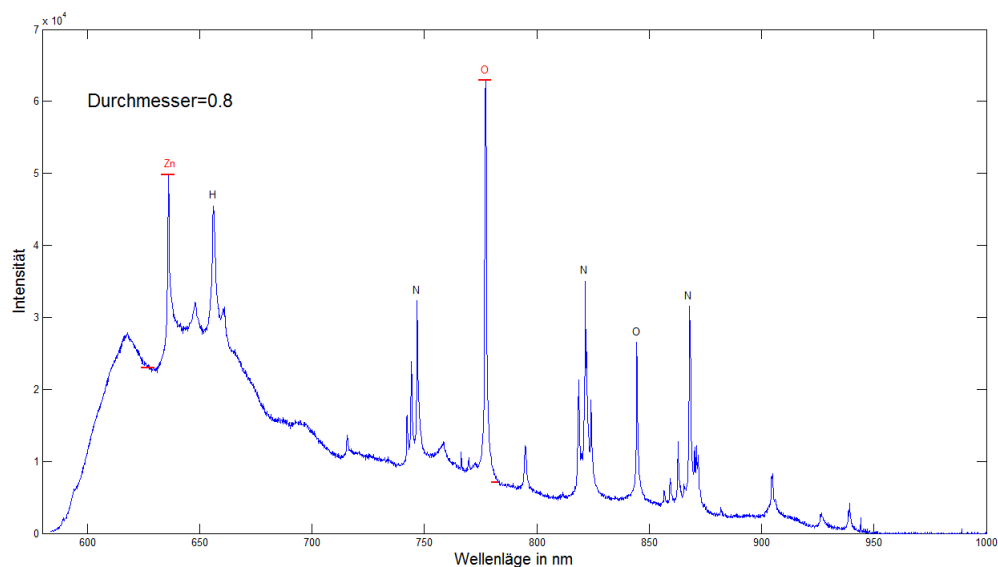
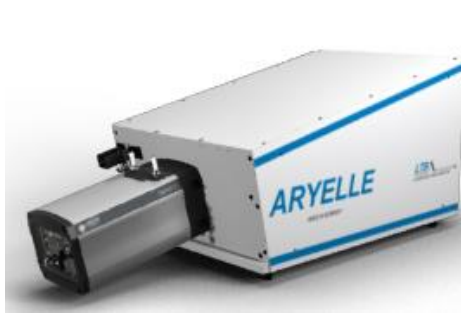


Bild.4.20 Absolute Intensität von der Peaks und Grundsignal mit dem Lochdurchmesser von 0,8 mm

Die absolute Intensitäten von Zink und Sauerstoff in der Löcher mit dem Durchmesser von 0,6 mm (Bild.4.19 b) nehmen monoton und exponentiell mit steigender Lochtiefe ab. Die Plasmen werden mit der Tiefe der Löcher geschwächt. Nach der Lochtiefe von 2 mm sind die absolute Intensitäten von Zink nahezu 0. Im Spektrum mit der Lochtiefe von 2 mm wird keine Emissionslinie von Zink detektiert und sind keine Peaks zu finden.

Die Kurve der Spitzenintensität von Zink in den Löchern mit dem Durchmesser von 0,4 mm (Bild.4.19 c) ist nicht parallel zu der Kurve der absoluten Intensität. Die absolute Intensitäten ist sehr stark geschwächt und ist nach einer Lochtiefe von 0,5 mm nahezu 0. Das bedeutet das Loch mit dem Durchmesser von 0,4 mm ist zu klein bei der gegebenen Fokussierung des Laserstrahls. Das Spektrometer kann keine Plasmastrahlung von den Proben messen.

4.4 Messung des Spektrums mit dem Spektrometer Aryelle400 in der LTB



| | |
|--|-----------|
| Monochromator | Echelle |
| Spektral Bereich (nm) | 190-550 |
| Auflösungsvermögen ($\lambda/\Delta\lambda$) | 50.000 |
| Zeitverzögerung (ns) | Schritt 1 |
| Auflösung FWHM (pm) | 6-12 |
| Integrationszeit (ns) | Schritt 5 |

Bild.4.21 Spektrometer Aryelle400 in der LTB [26]

Aryelle400 von „LTB Laser Technik Berlin GmbH“ ist ein hochauflösendes Echelle-Spektrometer für Material-/Elemente-Analyse mit LIBS-Spektroskopie in der Industrie und Wissenschaft.

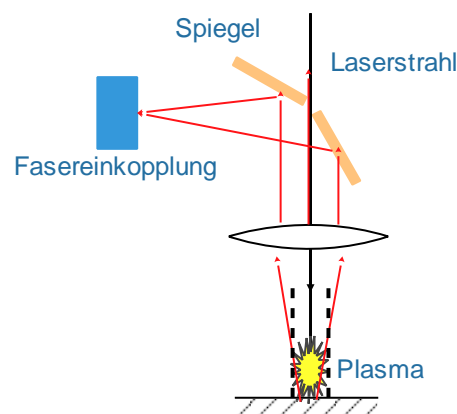


Bild 4.22 Aufbau der Messung des LIBS in der LTB

Der Laserstrahl wird durch ein Loch des Spiegels und eine Linse auf die Oberfläche der Probe fokussiert, danach bildet sich ein Plasma. Die Strahlung des Plasmas wird durch den gekrümmten Spiegel reflektiert und in eine Faser eingekoppelt. Bei diesen Experimenten wird ein intensiver Laserstrahl mit einem Laserstrahldurchmesser von 250 μm auf die Oberfläche der Probe fokussiert. Weil die höchste Expansionsrate des Plasmas in der Mitte entlang der Lasereinstrahlung ist, geht dieser Teil der Strahlung des Plasmas durch das Loch des Spiegels verloren. Das Loch muss also möglichst klein sein, dass der Laserstrahl gerade durchgeht und mehr Strahlung des Plasmas gemessen werden kann.

Die Strahlungen des Plasmas werden durch das Echelle-Gitter und das Prisma zerlegt und durch CCD- oder ICCD-Kamera simultan detektiert. Das Aryelle400 hat eine deutliche geringere Auflösung von 6-12 pm als die Spektrometern AvaSpec3648 und EPP2000 und der Messbereich von 190 bis 550 nm ist optimal für die Metallanalyse. Um die Strahlung der kontinuierlichen

Emission zu vermeiden und das Signal-Rauschen-Verhältnis zu erhöhen, werden der Laser und die Kamera durch einem „externen Trigger“ gesteuert und synchronisiert (Bild.4.22).

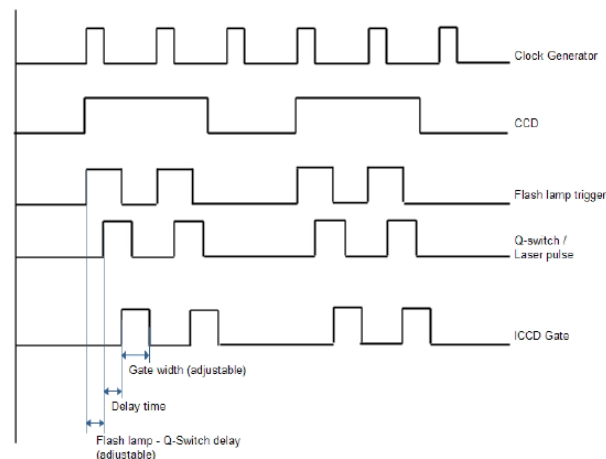


Bild.4.23 Synchronisation von der Detektion durch einem „externen Trigger“[26]

Ein Takt-Generator wird als eine Taktquelle eingesetzt und steuert die CCD-Kamera und dem Flash Lampe Trigger. An der CCD-Kamera wird die Messdauer der Detektion eingestellt. Durch die Verzögerung des Laserpulses (Q-switch) nach dem Flash Lampe Trigger kann die Leistung des Lasers eingestellt werden. Das Öffnungsfenster der ICCD-Kamera für jeden einzelnen Puls kann durch die Verzögerung (Delay-Time) nach dem Laserpuls und die Integrationszeit (Gate-Width) bestimmt werden. Durch eine Messdauer der CCD-Kamera wird die Anzahl den Laserpulsen oder Plasmen bestimmt. z. B. bei einer Pulswiederholfrequenz der Laserstrahlung von 10 Hz und einer Messdauer der CCD-Kamera von 200 ms werden 2 Laserpulse detektiert (Bild.4.23).

Die zeitliche Auflösung wird durch die Zeitverzögerung und die Integrationszeit der Detektion beschrieben. Die ICCD-Kamera hat eine geringere zeitliche Auflösung als die CCD-Kamera. Die Zeitverzögerung von der ICCD-Kamera kann minimal bis 1 ns und die Integrationszeit minimal bis 5 ns reichen.

4.4.1 Spektren mit unterschiedlichen Materialien

Die Spektren werden durch 10 Plasmen in gleicher Stelle detektiert, um den Einfluss von Schmutzen der Oberfläche zu verkleinern und die Genauigkeit zu erhöhen.

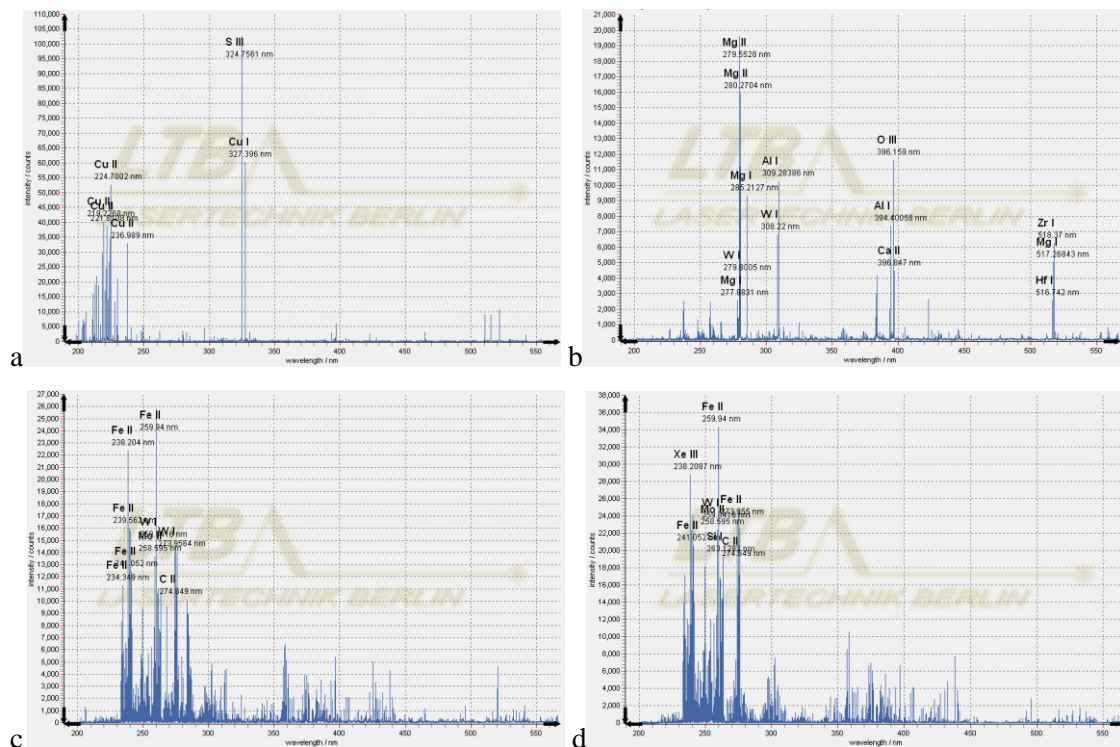


Bild.4.24 Spektren von Kupfer (a), AA5182 (b), Stahl 1.4016 (c) und ST12 (d) mit einer Zeitverzögerung von 1 μ s und einer Integrationszeit von 1 μ s

In den 4 Spektren ist zu sehen, dass die Emissionslinien deutlich schmäler sind, als bei den Spektrometern AvaSpec3648 und EPP2000. Im Plasma von Stahl werden mehr Emissionslinien detektiert. Die höchste Linienintensität von Kupfer (100.000) ist viel höher als die bei Stahl 1.4016 (35.000), ST12 (64.000) und AA5182 (AlMg 20.000). Nach der Zeitverzögerung 1 μ s ist das Rauschen von kontinuierlicher Emission nahezu 0 und nur die diskrete Emission wird detektiert. Mit einer kleinen Toleranz können die Elemente nahezu aller Emissionslinien nach NIST-Datenbank bestimmt werden. Das Spektrometer hat ein so hohes spektrales Auflösungsvermögen, dass nahezu alle eng beieinanderliegenden Emissionslinien erkannt werden können.

Tabelle.4.5 Elemente Bestimmung der AA5182 nach NIST-Datenbank

| Elemente | λ_M in nm | λ_T in nm | Fehler in pm |
|----------|-------------------|-------------------|--------------|
| Mg II | 280,2740 | 280,2704 | 3,596 |
| Al I | 309,2825 | 309,2839 | -1,392 |
| Cu I | 327,3990 | 327,3960 | 3,044 |
| Mn I | 403,0781 | 403,0760 | 2,098 |
| Cr I | 357,8702 | 357,8690 | 1,217 |

λ_M ist die Wellenlänge, bei der sich die detektierte Emissionslinie spektral befindet. λ_T ist die Wellenlänge der idealen Emission. Das Spektrometer hat eine Auflösung (FWHM) von 20 pm und eine Sicherheit bei der Bestimmung der Lage der Emissionslinien ca. ± 4 pm.

Die höchste Emissionslinie von AA5182 liegt sich bei der Wellenlänge 279,5528 nm und die Emissionslinie von Aluminium liegt sich bei der Wellenlänge 309,2839 nm. Die Konzentration von Aluminium über 90 % ist deutlich höher als die Konzentration von Magnesium unter 5 %. Wegen der komplexen Lasermaterial- Wechselwirkung und unterschiedlichen Ionisationsgrad sind die Emissionslinien von verschiedenen Elementen nicht vergleichbar.

4.4.2 Analysierung der Schweißnaht

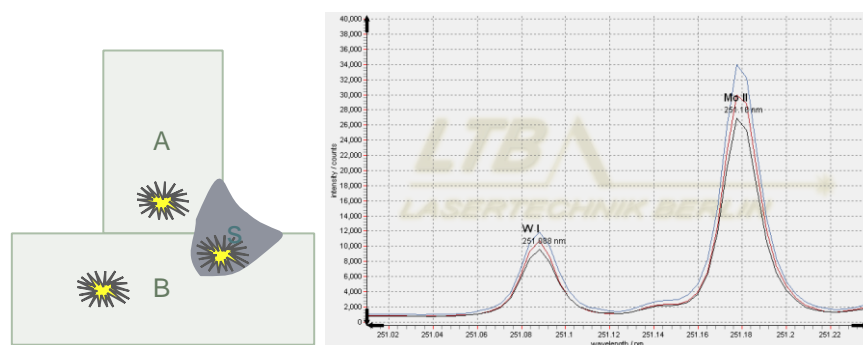


Bild.4.25 Analysierung der Schweißnaht durch LIBS auf die Oberfläche (links), Spektren von Substrat A (blau), Substrat B (schwarz) und Schweißnaht S (rot)

Die Voraussetzung der Analysierung der Schweißnaht durch LIBS ist ein eindeutiger spektraler Unterschied zwischen Schweißnaht S und Substrat A oder, B. Mit einem hochauflösenden Spektrometer können die alle Elemente der Probe durch die detektierten Emissionslinien bestimmt werden.

Um die Unterschied zu bestimmen, werden die Plasmen auf einer Schweißverbindung detektiert, die vorher getrennt und geschliffen wurde. Durch die Spektren von Substrat A und B werden die Unterschiede von Emissionslinien von Wolfram und Eisen bestimmt, aber die Unterschiede sind nicht eindeutig. Nach der Wiederholung an verschiedenen Stellen ergibt sich folgendes Diagramm mit einer Ungenauigkeit.

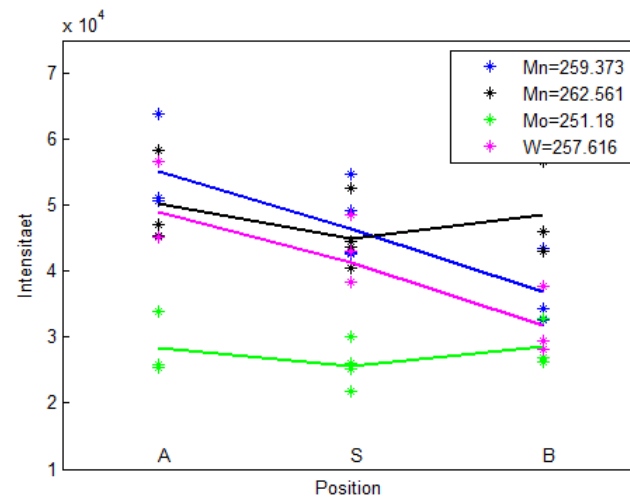


Bild.4.26 Intensität der Emissionslinien von Substrat A, B und Schweißnaht

Die Spitzenintensität der Emissionslinien von Mangan bei der Wellenlänge 259,373 nm und Wolfram bei der Wellenlänge 257,616 nm und vom Substrat B sind sehr klein und die Spitzenintensität der Schweißnaht ist kleiner als von Substrat A. Wegen des Schmutzes an der Oberfläche, hat die Messung eine geringe Reproduzierbarkeit und große Fehler. Es gibt keinen eindeutigen spektralen Unterschied zwischen Schweißnaht S und Substrat A, B. Daher wird die Probe mit dieser Schweißverbindung keine Schweißnaht durch LIBS-Verfahren bestimmt.

4.4.3 Spektren in Abhängigkeit der Konzentration

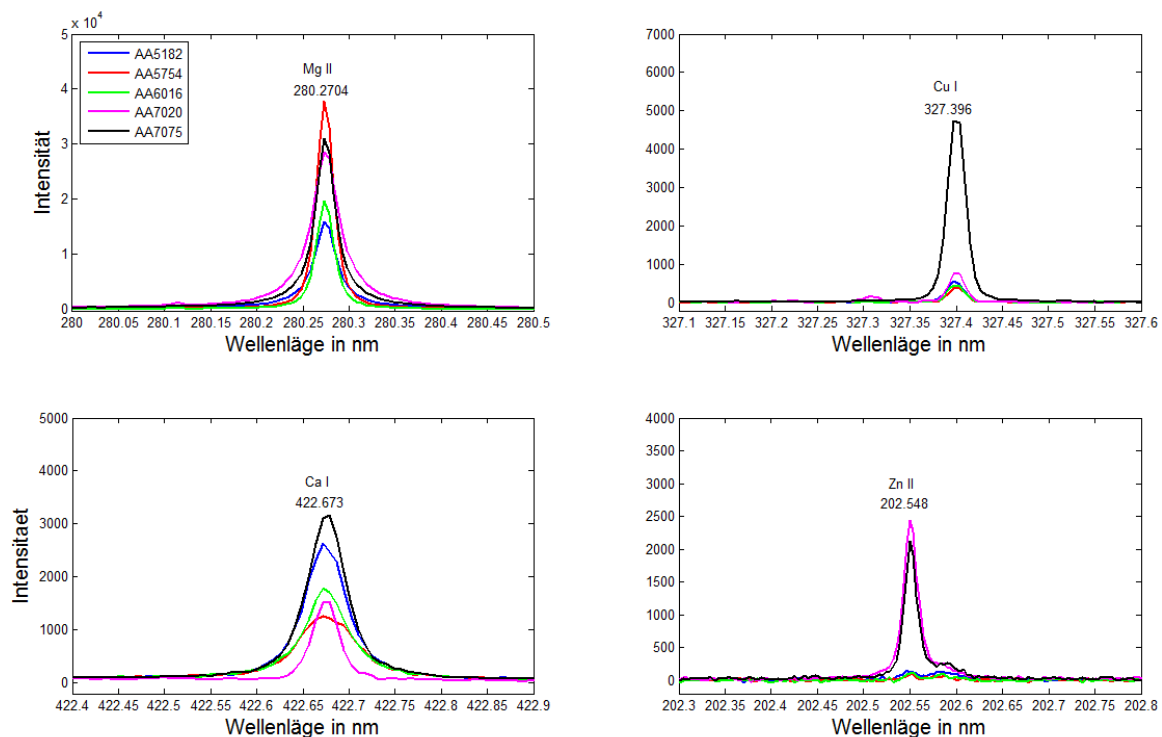


Bild.4.27 Spektren von Proben AlMg, die unterschiedliche Zusammensetzung haben

Tabelle.4.6 Zusammensetzung von AlMg

| Werkstoff | Mg | Mn | Si | Ti | Fe | Cr | Cu | Zn |
|-----------|----------|-----------|---------|------|----------|------|------|---------|
| AA7075 | 2,4 | 0,04 | 0,06 | 0,08 | 0,19 | 0,19 | 1,3 | 5,7 |
| AA5182 | 4,54 | 0,45 | 0,12 | 0,04 | 0,3 | 0,04 | 0,09 | |
| AA7020 | 1,0-1,4 | 0,05-0,5 | 0,35 | 0,05 | 0,4 | | 0,2 | 4,0-5,0 |
| AA5754 | 3,2 | 0,2 | 0,06 | 0,01 | 0,08-0,3 | | | |
| AA6016 | 0,47-0,6 | 0,07-0,15 | 0,9-1,0 | | 0,1-0,23 | | 0,17 | |

Als eine Voraussetzung der Schweißverbindung müssen die Spektren von Substrat A und B voneinander unterscheidenbar sein. Bild.4.27 zeigt die größten unterschiedlichen Spektren von fünf AlMg-Proben. Trotz der unterschiedlichen Konzentration von Magnesium können keine Proben durch die Emissionslinien von Magnesium und Calcium unterschieden werden. Die Intensität von Kupfer bei der Wellenlänge 327.396 nm von der Probe AA7075 ist viel höher als die von anderen. Durch die Emissionslinie von Kupfer wird AA7075 die anderen 4 Proben unterscheidbar, dass sie eine größte Konzentration von Kupfer hat. Auf Grund der größeren Konzentration von Zink erreichen AA7075 und AA7020 hohe Spitzenintensität bei der Wellenlänge 202,548 nm, daher können sie von den anderen 3 Proben unterschieden werden. Daher können die Schweißverbindungen von zwei AlMg-Proben. z. B. bei mit AA7075 und AA5182 durch eindeutige spektrale Unterschiede von den Kupfer-Linien unterschieden werden.

Tabelle.4.7 Alle Möglichkeiten von AlMg in der Schweißverbindung

| | | | | | |
|------------------------------------|--------|----|----|--|--|
| AA7075 | | | | | |
| AA5182 | Cu/ Zn | | | | |
| AA7020 | Cu | Zn | | | |
| AA5754 | Cu/ Zn | | Zn | | |
| AA6016 | Cu/ Zn | | Zn | | |
| AA7075 AA5182 AA7020 AA5754 AA6016 | | | | | |

Tabelle.4.7 zeigt alle möglichen Schweißverbindungen von zwei verschiedenen AlMg-Legierungen. Nur mit eindeutigen unterschiedlichen Spektren können die Proben von Substrat A und B durch ein hochauflösendes Spektrometer unterschieden werden. Die Intensität ist nicht proportional zu der Konzentration. Bei einigen Proben sind aber trotz eine unterschiedlichen Konzentration keine eindeutig unterschiedlichen Spektren zu sehen.

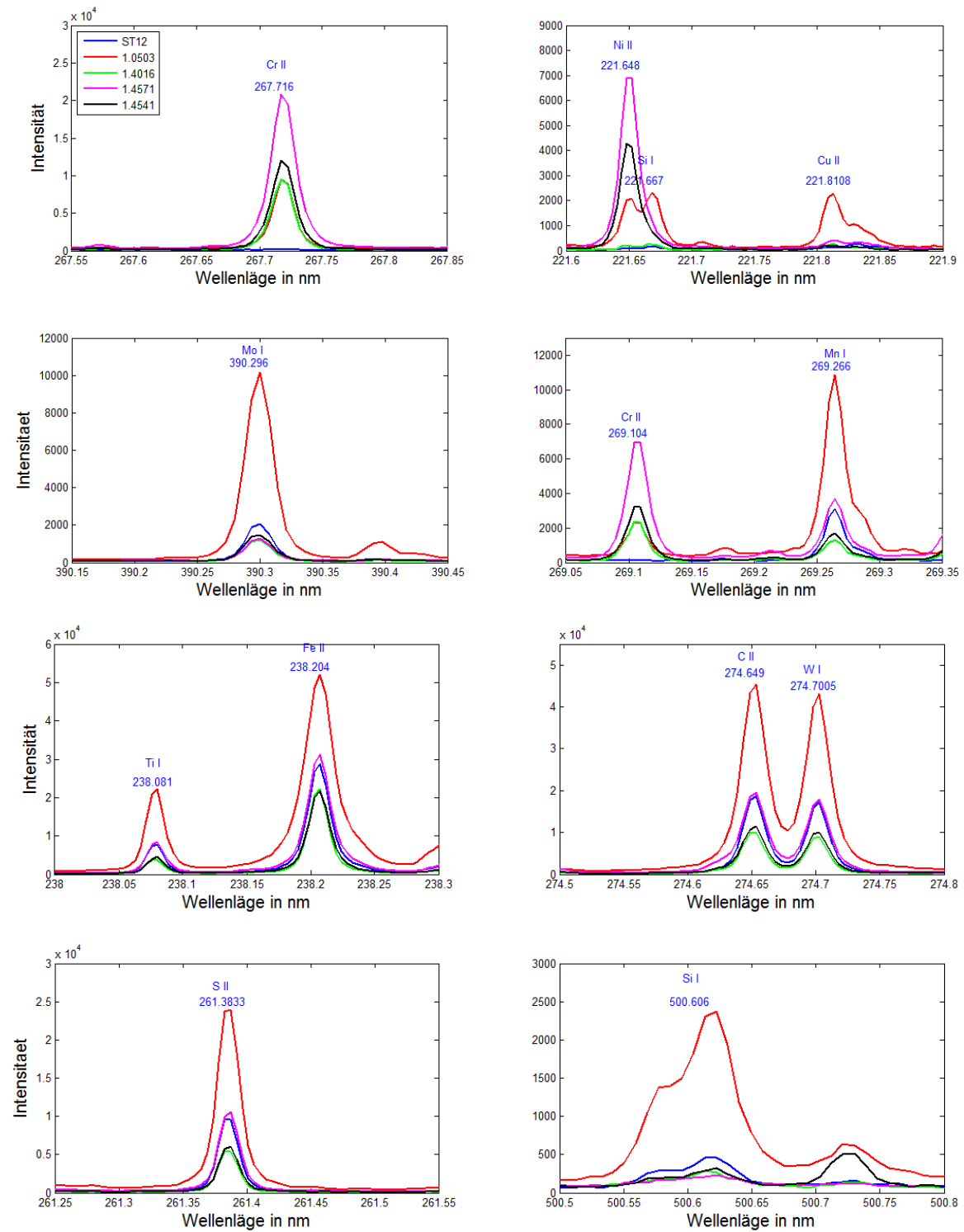


Bild.4.28 Spektren von Stählen, die unterschiedliche Zusammensetzung haben

Auf Grund der geringen Konzentration von Chrom hat ST12 (Stahl 1.0330) bei der Wellenlängen 267,716 und 269,104 nm keine Emissionslinien. ST12 kann bei der Chrom-Linie von den anderen Stählen unterschieden werden. Stahl 1.4016 und ST12 haben keine Emissionslinie von Nickel bei der Wellenlänge 221.648 nm. Neben der Emissionslinie von Nickel bei der Wellenlänge 221,648 nm hat der Stahl 1.0503 noch eine Emissionslinie von Silizium bei der Wellenlänge

221,667 nm und eine Emissionslinie von Kupfer bei der Wellenlänge 221,8108 nm. Durch diese zwei Emissionslinien kann der Stahl 1.0503 von anderen Stählen unterschieden werden. Der Stahl 1.0503 hat deutlich höhere Emissionslinien der Elemente Titan, Schwefel, Kohlenstoff, Silizium, Mangan und Molybdän. Wahrscheinlich hat der Stahl 1.0503 ein stärkeres Plasma und emittiert mehr Photonen als andere Stähle.

Tabelle.4.8 Zusammensetzung von Stählen

| | 1.4404 | 1.4541 | 1.4571 | 1.4828 | 1.4016 | 1.4301 | ST12 | 1.0503 |
|----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------|----------|
| C | <0,03 | <0,08 | <0,08 | <0,2 | <0,08 | <0,07 | <0,12 | 0,42-0,5 |
| Si | <1,0 | <1,0 | <1,0 | 1,5-2,5 | <1,0 | <1,0 | | <0,4 |
| Mn | <2,0 | <2,0 | <2,0 | <2,0 | <1,0 | <2,0 | <0,6 | 0,5-0,8 |
| P | <0,045 | <0,045 | <0,045 | <0,045 | <0,04 | <0,045 | <0,045 | <0,045 |
| S | <0,015 | <0,015 | <0,015 | <0,015 | <0,03 | <0,015 | <0,045 | <0,045 |
| Cr | 16,5-18,5 | 17,0-19,0 | 16,5-18,5 | 19,0-21,0 | 16,0-18,0 | 17,0-19,5 | | <0,4 |
| Mo | 2,0-2,5 | | 2,0-2,5 | | | | | <1,0 |
| Ni | 10,0-13,0 | 9,0-12,0 | 10,5-13,5 | 11,0-13,0 | | 8,0-10,5 | | <0,4 |
| Ti | | <0,7 | <0,7 | | | | | |
| N | <0,11 | | | <0,11 | | <0,11 | | |

Die Intensität einer Emissionslinie ist abhängig von der Konzentration dieses Elements. Allerdings ist die Intensität nicht proportional zur Konzentration. Auf Grund der komplexen Laser-Material-Wechselwirkung erhält die Intensität der Emissionslinien ein großer Messfehler, daher können die Stähle nur mit großer unterschiedlicher Konzentration unterschieden werden.

Tabelle.4.9 Alle Möglichkeiten von Stählen der Schweißverbindung

| | | | | | |
|--------|--------|------------|--------|--------|--------|
| ST12 | | | | | |
| 1.0503 | Cr | | | | |
| 1.4016 | Cr/ Ni | Cu/ Si/ Ni | | | |
| 1.4541 | Cr | Cu/ Si | Ni | | |
| 1.4571 | Cr | Cu/ Si | Ni | | |
| | ST12 | 1.0503 | 1.4016 | 1.4541 | 1.4571 |

Tabelle.4.9 zeigt alle möglichen Schweißverbindungen der angegebenen Stähle und die Elemente, die in der Schweißverbindung von Substrat A und B unterschieden werden können.

4.4.4 Spektren in Bohrungen

Durch Auswertung der emittierten Strahlungen von den Proben und den Unterschied der Spektren wird die Schweißnaht bestimmt. Der Halter aus Stahl und als Probe wird Kupfer eingesetzt. Die Ablationselemente des erzeugten Plasmas werden durch die detektierten Emissionslinien bestimmt.

Im Bild.4.29 ist es klar zu erkennen, dass die Spektren auf Oberfläche von Kupfer und Halter eindeutig unterschiedlich sind. Das Spektrum in Loch mit Durchmesser 0,8 mm und Lochtiefe 0,5 mm ist deutlich kleiner als das Spektrum von der Oberfläche des Kupfers. Das Spektrum mit Lochtiefe 2,0 mm ist so schwach, dass es nicht mehr messbar ist. Auf Grund des deutlichen spektralen Unterschiedes können die Ablationselemente aus der Probe oder dem Halter bestimmt werden.

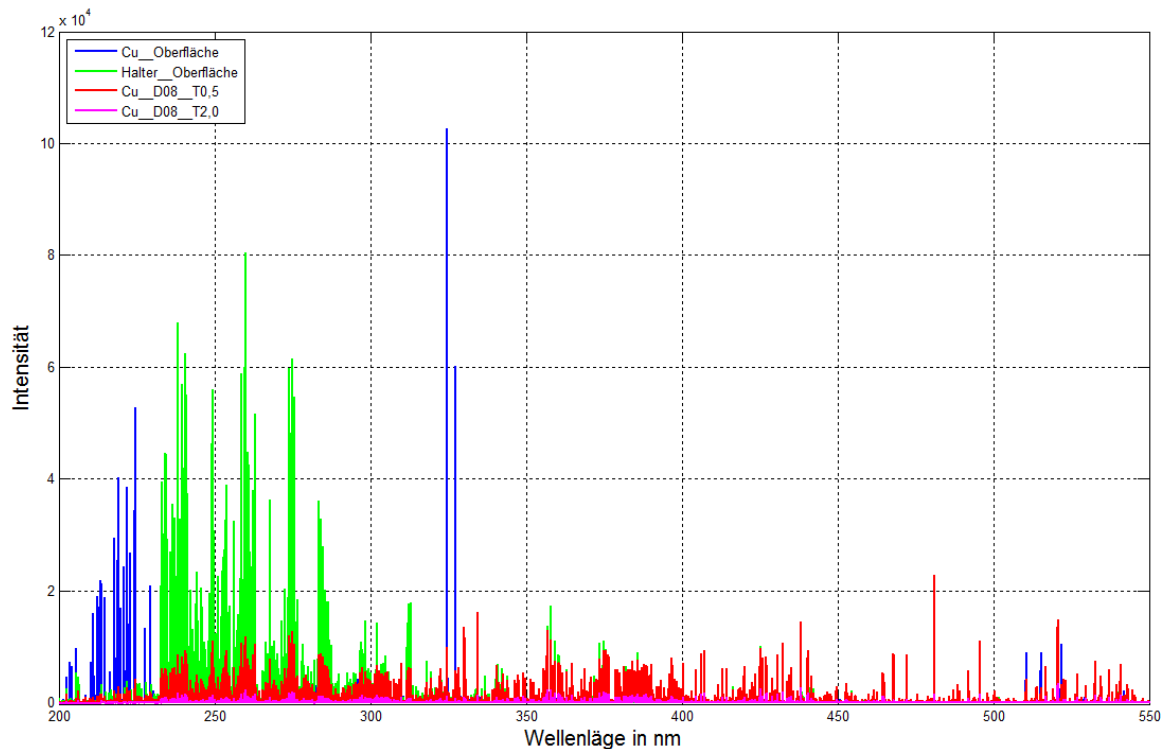


Bild.4.29 Vergleich der Spektren auf die Oberfläche und in den Löchern mit einem Durchmesser von 0,8 mm und der Lochtiefe von 0,5 bis 2,0 mm

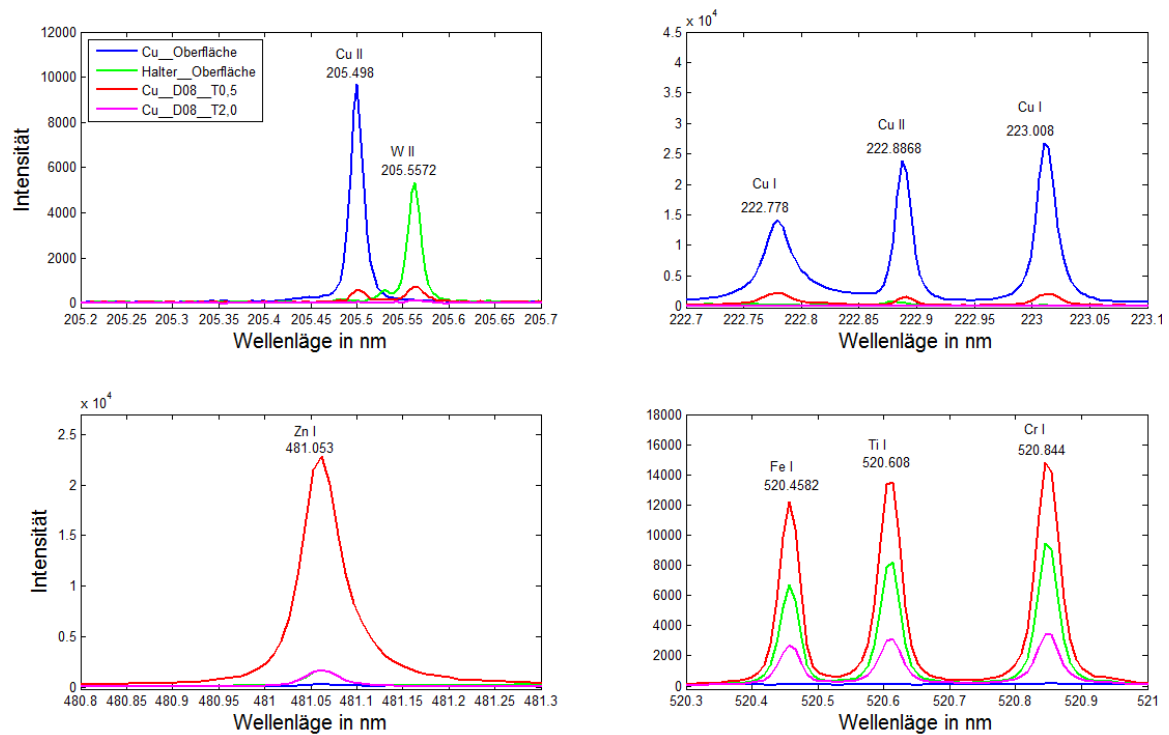


Bild.4.30 Spektren in Löcher mit Durchmesser D = 0,8 mm

Die Emissionslinie in den Spektren (Bild.4.30) mit einem Lochdurchmesser 0,8 mm und einer Lochtiefe 0,5 mm bei der Wellenlänge 205,498 nm ist viel kleiner als die Emissionslinie auf die Oberfläche, so wie die anderen Emissionslinien von Kupfer. Eine Emissionslinie von Wolfram bei der Wellenlänge 205,5572 nm wird im Spektrum mit Lochtiefe 0,5 mm gefunden, so wie im Spektrum auf der Oberfläche des Halters, daher emittiert das Plasma die charakteristische Strahlung von Halter. Die Emissionslinien von Zink, Eisen, Titan und Chrom bei einer Lochtiefe von 0,5 mm sind höher als die an der Oberfläche des Halters und noch höher als die mit einer Lochtiefe von 2,0 mm. Die Emission mit einer Lochtiefe von 0,5 mm wird im Bereich von 400 bis 550 nm verstärkt. Das Plasma im Loch mit einem Lochdurchmesser von 0,8 mm und einer Lochtiefe von 0,5 mm emittiert gleichzeitige charakteristische Strahlungen von Probe und Halter.

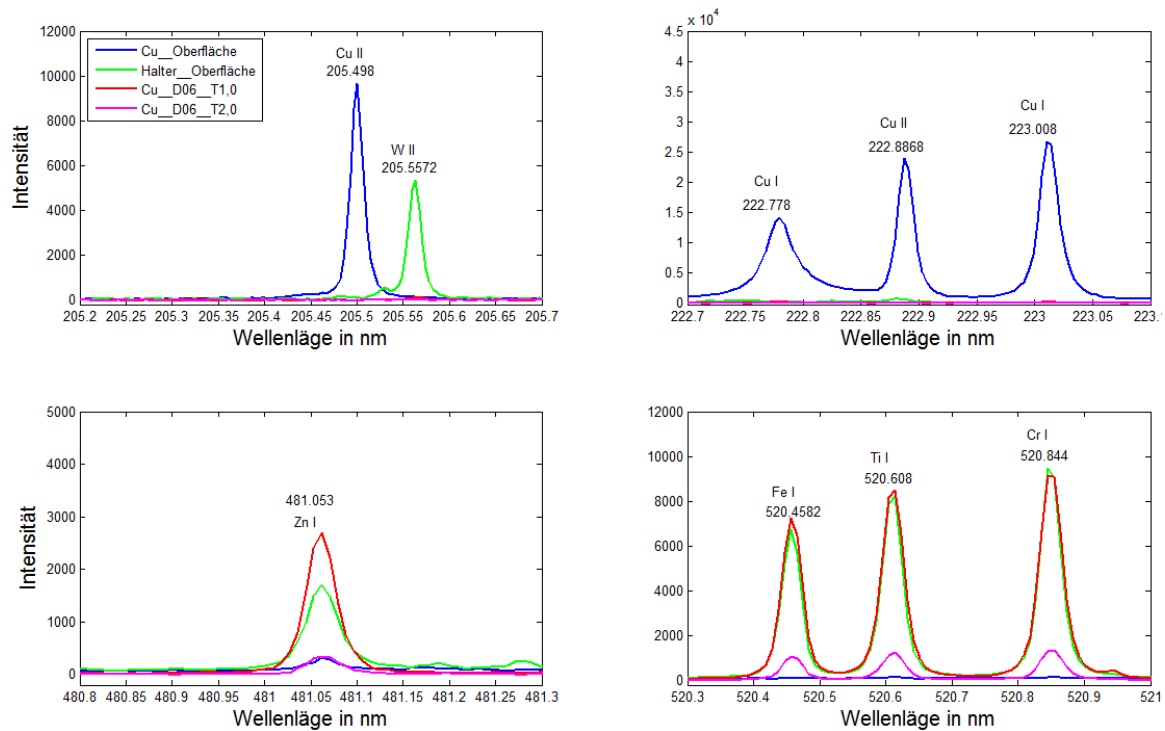


Bild.4.31 Spektren in Löcher mit Durchmesser D = 0,6 mm

Die Emissionslinien von Kupfer und Wolfram mit einer Lochtiefe von 1,0 mm und einem Durchmesser von 0,6 mm sind so schwach, wie die mit einer Lochtiefe von 2,0 mm, so dass diese nicht messbar ist. Die Emissionslinie von Zink bei der Wellenlänge 481,053 nm mit der Lochtiefe 1,0 mm ist höher als die von der Oberfläche des Halters. Die Emissionslinien von Eisen, Titan und Chrom mit der Lochtiefe 1,0 mm sind nahezu gleich wie die von der Oberfläche und sind höher als die mit der Lochtiefe 2,0 mm. Das Plasma im Loch mit einem Lochdurchmesser von 0,6 mm und einer Lochtiefe von 1,0 mm emittiert nahezu keine charakteristische Strahlung von Probe.

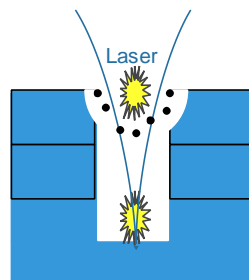
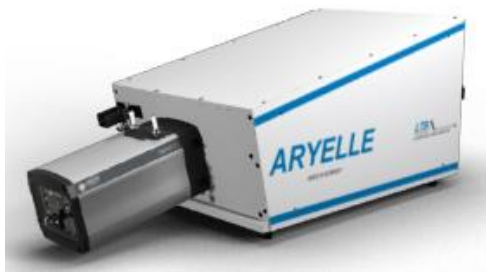


Bild.4.32 schematisches Plasma mit verschiedener Lochtiefe

Mit intensiver Laserstrahlung und einem Strahldurchmesser 0,25 mm kann die Größe des Plasmas größer als 1 mm sein. Andererseits wird ein Teil der Leistung der Laserstrahlung von Rand des Loches absorbiert, geschmolzen und verdampft. Das verdampfte Material absorbiert weitere Laserstrahlung. Wenn zu viel Verdampfung geschieht, wird ein Plasma am Eingang des Loches

erzeugt. Das Plasma schirmt die Laserstrahlung ab. Daher emittiert das Plasma mit Lochtiefe 2 mm auch charakteristische Strahlungen von Halter. Das Plasma emittiert keine vollständige charakteristische Strahlung von der Probe, wenn der Laserstrahlfleck zu groß ist. Die Prüfung der Schweißnaht mit zu großem Strahldurchmesser oder zu kleinem Bohrlochdurchmesser ist nicht möglich. Eine emittierte Strahlung von dem Halter muss vermieden werden.

4.5 Messung des Spektrums mit dem Spektrometer Aryelle400 bei der BAM



| | |
|--|------------|
| Monochromator | Echelle |
| Spektral Bereich (nm) | 330-850 |
| Auflösungsvermögen ($\lambda/\Delta\lambda$) | 15.000 |
| Zeitverzögerung (ns) | Schritt 10 |
| Auflösung FWHM (pm) | 22-57 |
| Integrationszeit (ns) | Schritt 10 |

Bild.4.33 Spektrometer Aryelle400 in der BAM [26]

In den Versuchen, die bei der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) durchgeführt wurden stand im Unterschied zur LTB, ein Spektrometer Aryelle400 mit einem größeren spektralen Messbereich von 300 bis 850 nm aber geringerem spektralen Auflösungsvermögen zur Verfügung. Daher ist die Linienbreite des Spektrometers breiter und hat eine Auflösung von 22 bis 57 pm. Der optische Aufbau ist prinzipiell gleich wie bei den Untersuchungen in der Firma LTB (siehe Bild.4.22). Durch die Synchronisation der CCD-Kamera mit dem externen Trigger vom Chopper (siehe Bild.4.23), kann das Spektrometer eine zeitliche Auflösung bis 10 ns erreichen. Das Aryelle400 bei der BAM wird als Spektrometer 2 bzw. es in der LTB als Spektrometer 1 benannt.

4.5.1 Einfluss der Verzögerungszeit auf das Spektrum

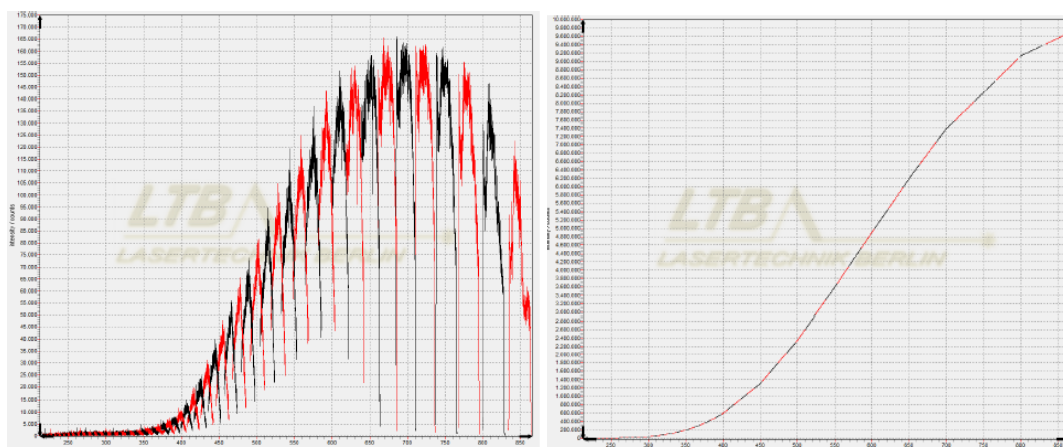


Bild.4.34 Spektrum einer kontinuierlichen Lichtquelle (links: ohne Kalibrierung, rechts: nach Kalibrierung) [29]

Das Auflösungsvermögen des Spektrometers hängt noch von der Wellenlänge ab. Ein originales Spektrum von einer kontinuierlichen Lichtquelle ist nicht glatt (siehe Bild.4.34 links). Nach der Kalibrierung mit einer Referenzdatei vom Hersteller werden die Schwankungen reduziert und

eine glatte Kurve erhalten (siehe Bild.4.34 rechts). Die Messungen bei der BAM wurden ohne Kalibrierung durchgeführt. Daher sind Spektren der kontinuierlichen Strahlung beispielsweise im Bild.4.35 nicht glatt.

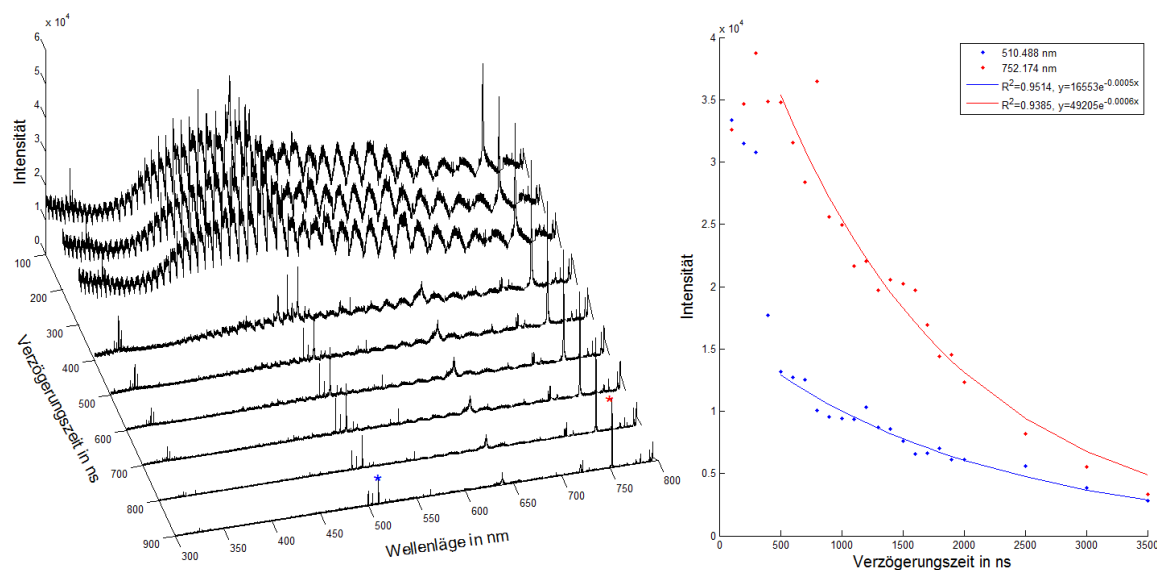


Bild.4.35 Spektren von Kupfer mit einer Integrationszeit von 1 μ s für variable Verzögerungszeiten nach der Detektion des Laserpulses

Die Intensität der kontinuierlichen Strahlung nimmt besonders stark in den ersten 400 ns ab, in dem Zeitbereich ist die charakteristische Strahlung schlecht zu detektieren (siehe Bild.4.35 links). Nach der Zeitverzögerung von 400 ns erhöht sich das Signal-Rauschen-Verhältnis vom Spektrum. Somit sind charakteristische Linien im Spektrum deutlich zu erkennen. Nach der Verzögerung von 800 ns ist die Intensität der kontinuierlichen Strahlung nahezu Null und es wird nur noch die charakteristische Strahlung detektiert.

Bild.4.34 rechts zeigt die Intensitäten von zwei Peaks in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit der Detektion nach dem Laserpuls. Die Intensitäten der beiden Emissionslinien nehmen ab der Verzögerungszeit von 500 ns exponentiell ab. Wegen der Relaxation und Expansion kühlt das Plasma nach dem Laserpuls ab, daher nimmt die gemessene Intensität der kontinuierlichen- und charakteristischen Strahlungen ab. Die kontinuierlichen Strahlungen klingen dabei schneller ab, als die der charakteristischen Strahlungen. Um die kontinuierliche Strahlung zu vermeiden und das Signal-Rauschen-Verhältnis zu erhöhen, sollte die Strahlung durch den Detektor nach dem Laserpuls von 400 bis 800 ns detektiert werden. Daher ist ein Spektrometer mit einer zeitlichen Auflösung kleiner als 100 ns notwendig.

4.5.2 Vergleichung der Spektren in der BAM zur die Spektren in der LTB

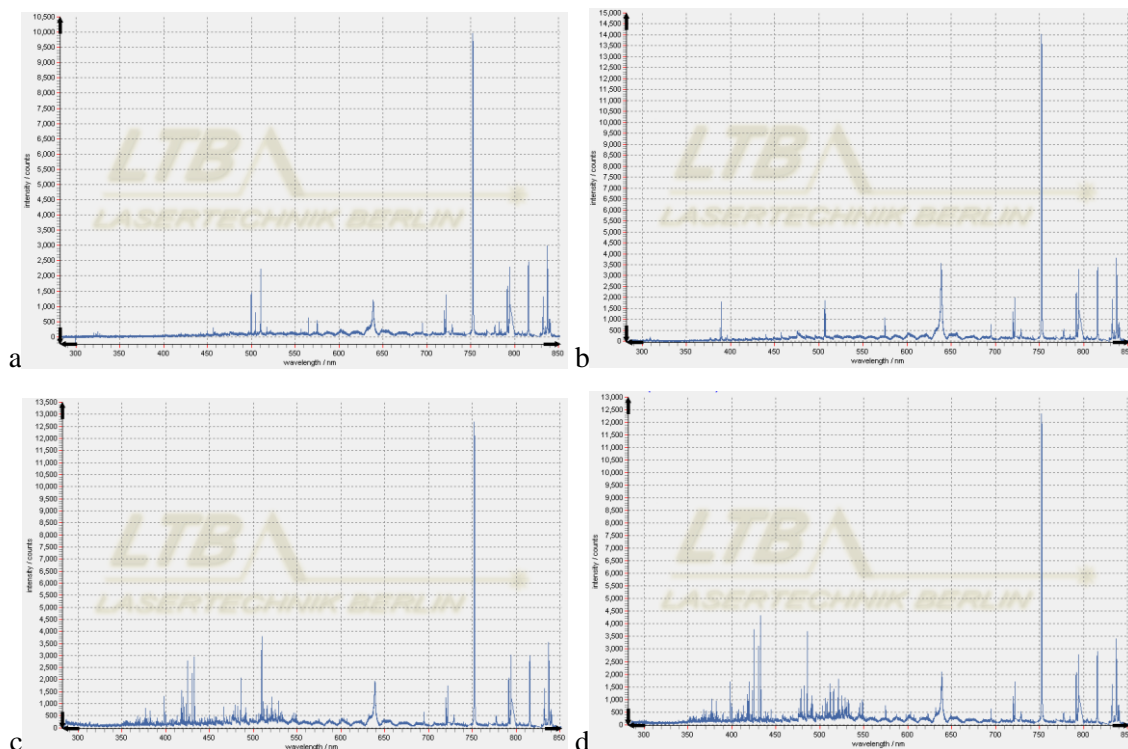


Bild.4.36 Spektren von Kupfer (a), AA5182 (b), Stahl 1.4016 (c) und ST12(d) durch das Spektrometer bei der BAM ermittelt mit einer Integrationszeit von 1 μ s und Verzögerungszeit von 800 ns

Das Spektrometer 2 hat ein Messbereich von 330 bis 850 nm. Die meisten charakteristischen Emissionslinien von Stahl, Aluminium und Kupfer liegen im Bereich von 200 bis 350 nm (in Kapitel 4.4), daher können keine vollständigen charakteristischen Strahlungen von den Proben durch das Spektrometer 2 detektiert werden. Die Spektren von verschiedenen Proben sind im Bereich ab der Wellenlänge 600 nm nahezu gleich, d. h. diesen Emissionslinien werden nicht von den Elementen der Probe emittiert, sondern von der Luft. Emissionslinien von Luft sind aber in dieser Arbeit nicht relevant. Daher ist das Spektrometer mit dem Messbereich von 330 bis 850 nm nicht optimal für die Analyse der Metallproben.

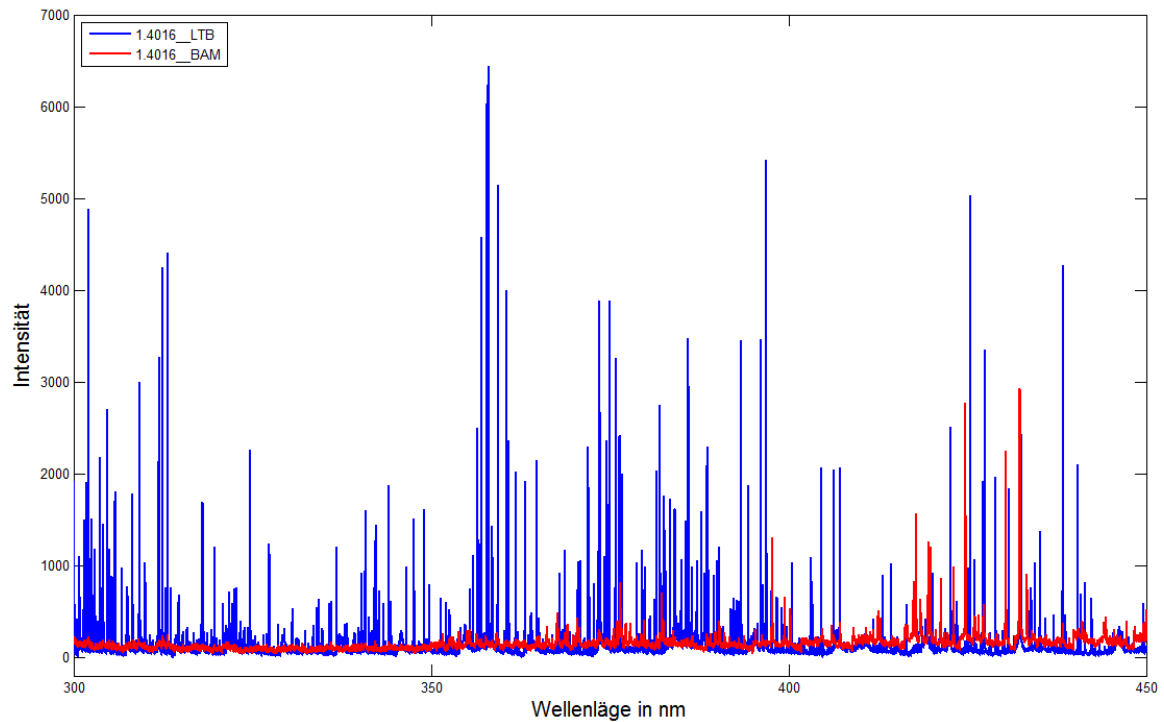


Bild.4.37 Vergleich der Spektren von Stahl 1.4016, die mit dem Spektrometer Aryelle400 der BAM (rot) und dem der LTB (blau) erzeugt wurden

Bild.4.37 zeigt 2 Spektren des Stahls 1.4016 im Bereich von 300 bis 450 nm im Vergleich, eines bei der BAM erzeugt (rot) und eines bei der LTB erzeugt (blau). Im Spektrum vom Spektrometer 1 werden mehr charakteristische Strahlungen als bei dem vom Spektrometer 2 detektiert. Im Spektrum vom Spektrometer 2 sind nahezu keine Peaks im Bereich von 300 bis 350 nm zu erkennen. Daher sind im Spektrum vom Spektrometer 2 geringere charakteristische Strahlungen als bei dem vom Spektrometer 1. Mit dem geringeren Auflösungsvermögen des Spektrometers 2 werden keine vollständigen charakteristischen Strahlungen detektiert. Die Metallprobe kann durch das Spektrometer qualitativ nicht analysiert werden.

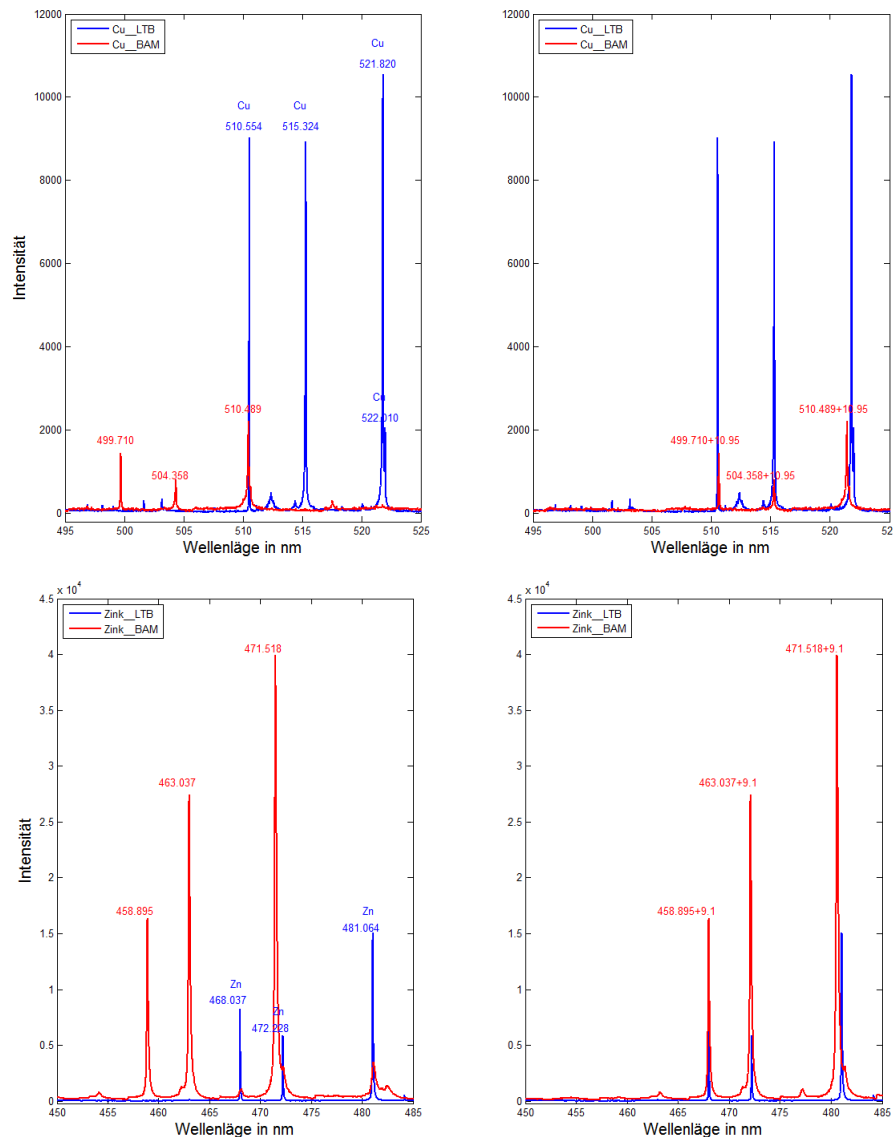


Bild.4.38 Vergleich von jeweils 2 Spektren von Kupfer (oben) und Zink (unten), die mit dem Spektrometer Aryelle400 bei der BAM bzw. beim LTB erzeugt wurden (links unkalibriert, rechts: nach der Kalibrierung)

Entsprechend der NIST-Datenbank werden die Emissionslinien bei den Wellenlängen 510.554, 515.324 und 521.820 nm, die beim LTB detektiert wurden, den Elementen von Kupfer zugeordnet. Im Spektrum der BAM befinden sich 3 Emissionslinien bei anderen Wellenlängen. Trotzdem des Unterschieds bei der Auflösung müssen die charakteristischen Emissionslinien bei den gleichen Wellenlängen liegen. Die Emissionslinien im Spektrum der BAM stimmen nach einer Verschiebung von ca. 11 nm mit dem der LTB überein, sowie das Spektrum von Zink nach einer Verschiebung von 9,1 nm. Die Verschiebung ist nicht konstant und nimmt mit längeren Wellenlängen zu. Um die Elemente der Emissionslinien zuordnen zu können, muss das Spektrometer vor der Messung nochmal kalibriert werden.

4.5.3 Spektren in Bohrungen

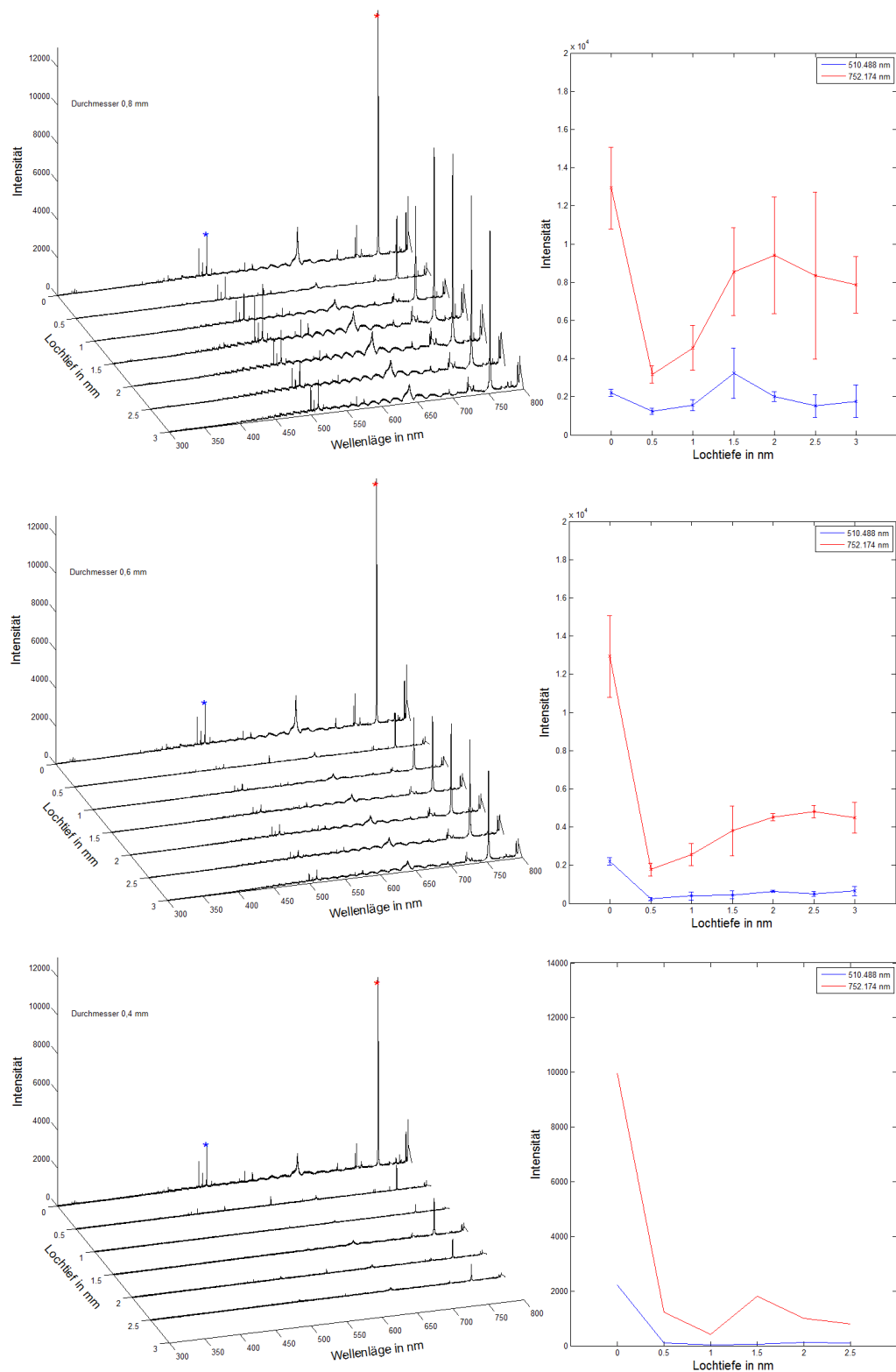


Bild.4.39 Spektren von Kupfer, detektiert in Löchern mit verschiedenen Lochdurchmesser in Abhängigkeit der Lochtiefe mit einer Integrationszeit von $1 \mu\text{s}$ und einer Verzögerungszeit der Detektion von 800 ns

Bild.4.39 zeigt die Veränderung der Spektren vom Kupfer, die in Löchern mit verschiedenen Lochdurchmesser und Lochtiefe gemessen wurden. Durch die Kalibrierung und Auswertung wird die Emissionslinie bei der Wellenlänge 510,488 nm für das Element Kupfer und die Emissionslinie bei der Wellenlänge 752,174 nm für ein Bestandteil der Luft bestimmt. Die Spektren in den Löchern unter dem Umgebungsgas von Luft weisen nur die Emissionslinien von Kupfer und keine Emissionslinien vom Edelstahl auf. Daher werden zwei Schlussfolgerungen erhalten:

1. Der Laserstrahldurchmesser im Fokus war in den Löchern klein genug und wurde nicht von der Lochwandung beeinflusst.
2. Die Materialanalyse vom Grund der Probe kann bis zu einer Tiefe von 3 mm realisiert werden.

Der Peak vom Kupfer bei dem Lochdurchmesser von 0,8 mm nimmt bei der Lochtiefe von 0,5 mm ab und steigt bei der Lochtiefe von 1,5 mm auf sein Maximum. Dabei hat der Peak bei der Lochtiefe von 1,5 mm eine große Schwankung. Der Peak von Luft nimmt bei der Lochtiefe von 0,5 mm deutlich ab und steigt er wieder an. Die Intensitäten der Peaks von Kupfer und Luft schwanken bei dem Lochdurchmesser von 0,8 mm mit zunehmender Lochtiefe. Die Intensität des Peaks von Luft hat eine große Schwankung.

Bei dem Lochdurchmesser von 0,6 mm nimmt der Peak vom Kupfer bis zu einer Lochtiefe von 0,5 mm ab. Die Peaks vom Kupfer sind annähernd gleich groß mit zunehmender Lochtiefe und können die Materialanalyse vom Grund der Probe gelingen. Der Peak von Luft hat bei der Lochtiefe von 0,5 mm ein Minimum und steigt mit zunehmender Lochtiefe wieder an.

Bei dem Lochdurchmesser von 0,4 mm nimmt der Peak vom Kupfer bei der Lochtiefe von 0,5 mm ab. Die Intensität des Peaks ab einer Lochtiefe von 0,5 mm ist nahezu 0. Der Peak von Luft nimmt nach einer Lochtiefe von 0,5 mm deutlich ab.

Mit der Erzeugung des Plasmas im Loch wirkt der Rand des Loches wie eine Blende. Der Raumwinkel der emittierten Strahlung wird begrenzt und damit die Strahlung geht durch das Loch des Spiegels verloren (siehe Bild.4.22). Es kann nur wenigen Strahlungen durch den Spiegel reflektiert und anschließend detektiert werden. Daher nehmen die Peaks bei einer Lochtiefe von 0,5 mm deutlich ab. Der Peak vom Kupfer aus den Löchern nimmt mit geringerem Lochdurchmesser ab und bleibt mit zunehmender Lochtiefe nahezu stabil. Der Peak vom Kupfer bei dem Lochdurchmesser von 0,4 mm ist so schwach, dass er nicht messbar ist. Vermutlich können die Peaks durch eine Kalibrierung besser bestimmt und die Schwankung reduziert werden. Mit den nahezu stabilen Peaks von Kupfer kann die Schweißnahtprüfung durch das Plasma in Löchern mit Lochdurchmessern von 0,6 und 0,8 mm und Lochtiefen von 0,5 bis 3 mm realisiert werden.

5 Zusammenfassung

Um den Einfluss des Spiegels im Messsystem zu reduzieren, wird eine neue Konstruktion für das optische System vorgeschlagen. Mit dem Schutzgas kann der Einfluss von Luft vermieden werden. Aber Argon bringt zusätzliche unerwünschte Peaks hinzu, damit ist Argon als Schutzgas nicht nutzbar. Aufgrund des geringeren Ionisationsgrades von Helium hat das Plasma im Helium eine geringere Elektronen- und Teilchendichte als in der Luft. Das Plasma im Helium ist schwächer als in Luft. Das Spektrum von Stahl im Helium ist so schwach, dass keine Spitzen der Elemente der Probe zu finden sind. Helium kann das Signal-Rauschen-Verhältnis bei Aluminium erhöhen und somit sind mehr Peaks zu finden, daher ist Helium als Schutzgas bei Aluminium nutzbar.

Die kontinuierliche Emission klingt schneller ab als die elementspezifische Emission. Mit einer Verzögerungszeit nach dem Laserpuls von 400 bis 800 ns wird das Grundsignal vermieden und das Signal-Rauschen-Verhältnis deutlich erhöht. Die Intensitäten der Emissionslinien nehmen nach der Verzögerungszeit von 500 ns exponentiell ab. Daher ist ein Spektrometer mit einer zeitlichen Auflösung kleiner als 100 ns notwendig. Aufgrund des geringen spektralen Auflösungsvermögens und großen Integrationszeit sind die Spektrometer AvaSpec3648 und EPP2000 nicht für die qualitative und quantitative Elemente-Analyse geeignet. Nur mit hochauflösenden Spektrometern (Auflösung ≤ 20 pm) können die eng beieinanderliegenden Emissionslinien verteilt und detektiert werden. Um die Stähle qualitativ und quantitativ zu analysieren, soll das Spektrometer ein spektraler Messbereich von 200 bis 600 nm haben.

Wenn das Loch zu klein oder der Laserstrahldurchmesser zu groß ist, wird die Laserstrahlung von der Wandung oder vom Rand des Loches absorbiert und erzeugt so ein Plasma vom Halter oder im Loch und somit nicht vom Lochgrund. Wegen der Begrenzung der Ausstrahlung des Plasmas aus den Löchern nehmen die Peaks bei einer Lochtiefe von 0,5 mm deutlich ab. Der Peak vom Kupfer aus den Löchern nimmt mit geringerem Lochdurchmesser ab und bleibt mit zunehmender Lochtiefe nahezu konstant. Eine Schweißverbindung, die aus 2 Materialien zusammen geschweißt wurde, kann nur detektiert werden, wenn diese einen deutlichen spektralen Unterschied haben. Die Schweißnahtprüfung kann durch eine Laserstrahlung mit sehr kleinem Strahldurchmesser und ein hochauflösendes Spektrometer in Löchern mit Lochdurchmessern von 0,6 und 0,8 mm realisiert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Miziolek, A., V. Palleschi, and I. Schechter: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications. Cambridge university press, New York, 2006
- [2] Brech, F. and L. Cross: Optical microemission stimulated by a ruby Laser Appl. Spectrosc., 16:59, 1962
- [3] Dipl.-Chem. Maik Müller: Neue Wege zur Quantifizierung mit der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIBS), BAM-Dissertationsreihe, Band 52, Berlin 2010
- [4] Lars Haag: Laserinduzierte Plasmaspektroskopie und -mikroskopie mit Femtosekunden-Einzel- und Doppelpulsen, Kassel Univ., Diss. 2010
- [5] Wolf-Günter Felmy, Hansjörg Kurtz: Spektroskopie, Ernst Klett Verlag, Stuttgart 1976
- [6] Master-Thesis von Frank Büchler: Laserinduzierte Plasmaspektroskopie zur Bestimmung des Luft-Kraftstoff-Verhältnisses in einem Transparentmotor, 2011
- [7] Christian Föhl: Einsatz ultrakurz gepulster Laserstrahlung zum Präzisionsbohren von Metallen, Dissertation, Stuttgart, Univ., 2011
- [8] D. Walter: Online-Qualitätssicherung beim Bohren mittels ultrakurz gepulster Laserstrahlung, Herbert Utz Verlag GmbH, 2010
- [9] Dr. Jörg Schille: Investigation of micromachining using a high repetition rate femtosecond fibre laser, University of Manchester, 2013
- [10] C. M. Schinzel: Nd:YAG-Laserstrahlschweißen von Aluminiumwerkstoffen für Anwendungen im Automobilbau, Dissertation, Stuttgart, Univ., 2002
- [11] Malvin Carl Teich, Bahaa E. A. Saleh: Grundlagen der Photonik, Wiley-VCH Verlag, 2. Auflage, 2008
- [12] C. Bitea: Laser-induzierte Breakdown Detektion (LIBD): Quantifizierung der Quantifizierung der Kolloidbildung vierwertiger Actiniden und Homologen, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, ISSN 0947-8620, 2005
- [13] Richard Walker: Analyse und Interpretation astronomischer Spektren, Version 9.1, 2013
- [14] Michael Beck: Charakterisierung einer XUV-Laserplasmaquelle und ihre Anwendung in der NEXAFS-Spektroskopie an organischen Molekülen, Berlin 2002
- [15] Alexander Ohnesorge: Bestimmung des Aufmischungsgrades beim Laser-Pulver-Auftragschweißen mittels Laserinduzierter Plasmaspektroskopie (LIPS), Dresden 2007
- [16] André Molkenhain: Laser-induzierte Breakdown Spektroskopie (LIBS) zur hochauflösenden Analyse der Ionenverteilung in zementgebundenen Feststoffen, BAM-Dissertationsreihe, Band 42, Berlin, 2009
- [17] Reinhard Noll: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Fundamentals and Applications, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012
- [18] Neuhauser Richard: Anwendungen der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIPS) in der industriellen Überwachung von Schwermetall-Aerosolemissionen, München, Ult. Wiss., 1999
- [19] Mihael Brajdic: In situ measurement of plasma and shock wave properties inside laser-drilled metal holes, Meas. Sci. Technol, 19 (2008) 105703 (8pp)
- [20] <http://www.creol.ucf.edu/Research/Publications/5881.pdf>
- [21] <http://www.haeberle-laser.de/laserschweissen/Elektronikblech-p-4s16.htm>
- [22] <https://de.wikipedia.org/wiki/Bremsstrahlung>
- [23] http://www.uniterra.de/rutherford/tab_iiong.htm
- [24] http://www.stellarnet.us/products_spectrometers_EPP2000HR.htm
- [25] <http://www.avantes.com/products/spectrometers/starline/item/209-avaspec-uls3648-high-resolution-spectrometer>
- [26] <http://www.ltb-berlin.de/ARYELLE-400.98.0.html>
- [27] <http://www.spektrum.de/lexikon/physik/doppler-verbreiterung/3280>
- [28] https://www.aa.washington.edu/research/ZaP/publications/APS09_vogman_poster.pdf
- [29] Aryelle Spektrograph Series Instruction Manual, LTB Lasertechnik Berlin GmbH, 04.2015, Ver. 7.7.0

Danksagung

Zunächst möchte ich mich an dieser Stelle bei folgenden Personen herzlich bedanken, die mich meine Master-Arbeit unterstützt und motiviert haben.

Ein besonderer Dank gilt meinem Prof. Dr. rer. nat. Bernhard Steiger, der die Betreuung und Korrektur meiner Masterarbeit übernommen hat. Sie gaben mir immer wertvolle Hinweise und auch Ihre Geduld und kontinuierliche Motivation. Sie haben mich dazu gebracht, einen kleinen Einblick in das Gebiet der LIPS zu erlangen.

Weiterhin möchte ich ganz besonders Herrn Dipl.-Ing. Jan Drechsel meinen Dank aussprechen, der mir während der Masterarbeit Hilfestellungen bei Problemfällen und bei offenen Fragen unterstützte.

Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Markus Olbrich für die engagierte Untersuchungen und Auswertungen, der auch viel Zeit in die Korrektur meiner Arbeit investiert hat.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Tino Seger (Lasertechnik Berlin) für die Messungen mit dem hochauflösenden Spektrometer.

Bedanken möchte ich mich auch bei Dr. Jens Riedel und Alexander Demidov (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung) für die Messungen der LIBS.

Großer Dank gebührt meiner Freundin Ka Xu für ihr Verständnis und Hilfe, die während des letzten halben Jahres nicht viel gemeinsame Zeit hatte.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die Masterarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder annähernd wörtlich aus Veröffentlichungen genommen sind, wurden unter Angabe der Quellen nachgewiesen. Die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Fassung noch nicht Bestandteil einer Studien- oder Prüfungsleistung war.

Mittweida, den 30.09.2015

Jun Zhang